

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL NATAN SOEK

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM BASES DE SCHIFF E ÍONS DOS
BLOCOS d e f. PREPARAÇÃO E CORRELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA
MOLECULAR E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E MAGNÉTICAS.

CURITIBA

2019

RAFAEL NATAN SOEK

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM BASES DE SCHIFF E ÍONS DOS
BLOCOS d E f. PREPARAÇÃO E CORRELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA
MOLECULAR E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E MAGNÉTICAS.

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Química, no
curso de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas da Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Coorientador: Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S681c Soek, Rafael Natan

Compostos de coordenação com bases de Schiff e íons dos blocos d e f. preparação e correlações entre estrutura molecular e propriedades espectroscópicas e magnéticas [recurso eletrônico] / Rafael Natan Soek – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química.

Orientador: Fábio Souza Nunes

Coorientador: Ronny Rocha Ribeiro

1. Semicarbazona. 2. Cobre. 3. Lantanídeos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nunes, Fábio Souza. III. Ribeiro, Ronny Rocha. IV. Título.

CDD: 547.036

bliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RAFAEL NATAN SOEK** intitulada: **COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM BASES DE SCHIFF E ÍONS DOS BLOCOS *d* e *f*. PREPARAÇÃO E CORRELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA MOLECULAR E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E MAGNÉTICAS**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 16 de Maio de 2019.

FÁBIO SOUZA NUNES
Presidente da Banca Examinadora

GUILHERME PEREIRA GUEDES
Avaliador Externo (UFF)

MANFREDO HORNER
Avaliador Externo (UFSC)

RENAN BORSOI CAMPOS
Avaliador Externo (UTFPR)

TATIANA RENATA GOMES SIMÕES
Avaliador Externo (UFPR)

*Dedico este trabalho, em especial, aos
meus pais, Gerson C. Soek e Ângela M. Soek,
à minha família e a todos os meus amigos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes e Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro, por toda orientação nesses quatro anos. Por sempre acreditarem em meu potencial e me ajudarem nos mais diversos momentos.

Aos professores Dr. Guilherme Pereira Guedes, Dr. Manfredo Hörner, Dr. Renan Borsoi Campos, Dra. Tatiana R. G. Simões, pelo aceite de compor a banca de defesa deste trabalho.

Aos professores Dr. Herbert Winnischofer, Dr. Claudiney S. Cordeiro e Dr Márcio P. de Araujo pela arguição e contribuições como membros da banca de qualificação deste trabalho.

A toda minha família, em especial à Angela Maria Soek e Gerson Carlos Soek, meus pais, Ana Maria Valoto, minha tia, e Dona Leopoldina Siqueira, minha vó, por toda educação e carinho que me foram dados no decorrer dessa existência.

Ao Departamento de Química da UFPR. Encarecidamente a todos os professores que, de alguma forma, ajudaram e enriqueceram meu conhecimento acadêmico.

À Francielli S. Santana, do Departamento de Química da UFPR, ao Prof Manfredo Horner, do Departamento de Química da UFSM, e ao David Hughes, da Universidade de East Anglia, pela ajuda na elucidação estrutural das estruturas cristalinas aqui discutidas.

Ao Prof. Giordano Poneti, do Departamento de Química da UFRJ, por toda ajuda na caracterização magnética e discussões acerca de vários dos compostos aqui estudados.

Ao Prof. Júlio Rocha, por toda ajuda com as análises de CHN e ESI-HRMS. Um amigo já de tempos imemoriais da graduação.

Ao Prof. Rômulo Augusto Ando, do Instituto de Química da USP, pelos ensaios de Raman ressonante e parte dos cálculos teóricos presentes nessa tese.

À Profa. Dra. Jaísa F. Soares. Pela imensa dedicação à educação e pesquisa, a qual sempre serviu para mim como grande fonte de inspiração. Uma pessoa que sempre será lembrada por mim com muito carinho e admiração.

Aos velhos amigos, os quais, mesmo que alheios aos assuntos acadêmicos, prestam apoio inconsciente nos mais diversos momentos. Adolfo Wellington Sabino, Thiago Adam Kulik, Mariana Pereira, Rafael Block, André Andraus Mizerkowski, Felipe Wicher Zullato, Bruno Wicher Zullato, Jolita Foltran Zullato, Franciele Cristine Pereira, Carolina Macedo, Carla Gomes de Albuquerque, Acauã Jardim Kindlein, Andressa Back Didyk, Arthur Castanhari, Samara Raquel Schmidt, Cleverson Princival, Isabelle Cristinne Rizental Garcia,

Rafael Barcellos, Gustavo Henrique Moro Rios, Arthur Schibelbain, Thomas Golin, Tiago Leyser da Costa Gouveia, Isis Mani.

De coração, um agradecimento especial à Mayara Hissami Inoue e Caroline Mariano Ferreira, pela imensa ajuda desde meus primeiros passos no árduo caminho da síntese inorgânica.

Aos amigos do GCC e GPMIn, velhos companheiros científicos que estavam lá desde o princípio.

A todos os colegas do Laboratório de Bioinorgânica; pelos jogos da copa do mundo, pelos *majors* de CS e tantos outros maravilhosos momentos de procrastinação.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, em especial ao Gustavo, pelos experimentos que foram executados na instalação.

Ao CNPq, à CAPES e à Fundação Araucária pelo fomento, tão necessário para o desenvolvimento científico e intelectual brasileiro.

*“..._Eles disseram o motivo, Marco? Para me... tirarem de meu nobre comando?
_Disseram que ficou completamente louco, Senhor. Que seus métodos são... insanos.*

_Meus métodos são... insanos?

...

_Não vejo nenhum método... Não, Senhor.”

__Dialogo entre Cpt. Hank Murphy e o engenheiro

Marco Rodrigo Diaz de Vivar Gabriel Garcia Marquez.

Dedico, especialmente, a seguinte citação ao meu querido amigo Renan B. Campos:

“Experiment is the only source of knowledge, the rest is poetry and imagination.”

_Max Plank



RESUMO

Neste trabalho foram estudados um total de nove complexos: quatro deles utilizando Cu^{2+} , dois complexos mononucleares, um hexa e outro pentacoordenado, com o ligante semicarbazona (**hscpy**) e dois binucleares isomorfos, um com **hscpy** e um com o ligante tiosemicarbazona (**htscpy**); três complexos isomorfos mononucleares de Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} com **hscpy**; e dois complexos de Ru^{2+} , um mononuclear utilizando 2,2'-bipiridina e 5-amino-1,10-fenantrolina e um binuclear baseado no ligante polifuncional piridina-2,6-bis(N-(1,10-fenantrolina-5-il)metanamina). As estruturas dos complexos mononucleares de Cu^{2+} foram determinadas por difração de raios-X de monocristal e cálculos mecânico quânticos de átomos em moléculas foram realizados como forma de entender melhor os fenômenos por trás da diferença no modo de coordenação. Foi observado que as energias relativas dessas espécies são muito próximas e que a geometria de coordenação não é um fator relevante nesse sentido, sendo o empacotamento cristalino e o arranjo dos ânions na estrutura os fatores mais importantes. A estrutura cristalina do complexo binuclear de Cu^{2+} com **hscpy** foi determinada por difração de raios-X de monocristal e suas propriedades magnéticas foram estudadas e comparadas com as de um análogo isomorfo baseado na **htscpy**. Através de ensaios de ressonância paramagnética eletrônica e susceptibilidade magnética foi observado que os centros metálicos nos dois complexos se comportam como unidades isoladas, havendo um pequeno acoplamento antiferromagnético em baixas temperaturas entre os centros de Cu^{2+} . Cálculos baseados na teoria do funcional de densidade, utilizando a aproximação de *broken symmetry*, mostraram uma sobreposição precária entre os orbitais magnéticos destes complexos, corroborando a comunicação deficiente entre os centros metálicos. Através de difração de raios-X de monocristal, foi observado que os complexos inéditos de lantanídeos com **hscpy** são isomorfo. As dinâmicas magnéticas dos complexos de Tb^{3+} e Dy^{3+} foram avaliadas através de ensaios de susceptometria de corrente alternada onde foi mostrado que o primeiro possui relaxação lenta da magnetização quando submetido a um campo magnético, havendo uma barreira para a inversão da sua magnetização de $21,9(4) \text{ cm}^{-1}$, e o segundo possui relaxação lenta mesmo na ausência de campo magnético, possuindo a contribuição de quatro processos distintos para essa relaxação, resultado, até onde sabemos, inédito na literatura. Os complexos de rutênio foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . Ensaios de espectroscopia na região do ultravioleta-visível e eletroquímicos foram conduzidos, onde mostrou-se que os centros de rutênio são eletroquimicamente inativos, enquanto que processos para o ligante 5-amino-1,10-fenantrolina foram observados. Os dois complexos foram submetidos a ensaios de Raman ressonante, onde foi observado a intensificação das bandas quando utilizado laser com comprimento de onda de 457 nm, região relacionada a uma transição de transferência de carga do metal pro ligante atribuída ao grupo cromóforo $[\text{Ru}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipiridina})_2]$.

Palavras-chave: Semicarbazona, Cobre, Lantanídeos, cálculos mecânico-quânticos.

ABSTRACT

In the present work a total of nine complexes were studied: four of them using Cu^{2+} , two mononuclear complexes, one hexa and one pentacoordinated, using the semicarbazone (**hscpy**) ligand, and two isomorphic binuclear compounds, one with **hscpy** and the other with the thiosemicarbazone (**htscpy**) ligand; three isomorphic mononuclear complexes using Gd^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+} with **hscpy**; and two Ru^{2+} complexes, one mononuclear using the 2,2'-pyridine and 4-amin-1,10-phenantrolin as ligands and one binuclear based on the polyfunctional ligand pyridine-2,6-bis(N-(1,10-phenantrolin-5-yl)methanamine). The structures of the mononuclear copper(II) complexes were determined by single crystal X-ray diffractometry. Quantum calculations using the atoms in molecules approach were carried out aiming the further understanding of the phenomena that lead to the differences in coordination. It was observed that the relative energies of the two species were very close and the coordination geometry was not a relevant factor, being the crystalline packing and the anion arrangement in the crystal the dominant factors in the stabilization energy of the systems. The crystal structure of the binuclear Cu(II) complex with **hscpy** was determined by single crystal X-ray diffraction and its magnetic properties were studied and compared to an isomorphic **htscpy**-based analogue complex. Through electron paramagnetic resonance and magnetic susceptibility experiments it was found that the metallic centers behave as isolated units in the complexes, which present a small antiferromagnetic behavior at low temperatures attributed to dipolar coupling. Density functional theory calculations using the broken symmetry approach showed that the magnetic orbitals of those complexes have a precarious superposition, corroborating the weak communication between the metal centers. Single crystal X-ray diffraction experiments showed that the novel lanthanide complexes with **hscpy** are isomorphic. The magnetic dynamic of the Tb^{3+} and Dy^{3+} compounds were evaluated through alternate current susceptometry measurements. The former only presented slow relaxation of magnetization when submitted to an external magnetic field, with an energy barrier for the inversion of magnetization of $21.9(4) \text{ cm}^{-1}$. The latter show slow relaxation of the magnetization even in the absence of an external magnetic field, having four distinct process for this relaxation, a result, as far as we know, never seen before. The characterization of the Ru^{2+} complexes were made using the ^1H and ^{13}C nuclear resonance technique. Spectroscopic and electrochemical characterization were also conducted, showing that the Ru^{2+} centers are electrochemical inactive under the worked conditions, while processes were observed for the 5-amin-1,10-phenantrolin entity. Both complexes were submitted to resonance Raman experiments. The intensification of the bands in the spectra of each compound were achieved using a 457 nm laser, the wavelength which is related to a metal to ligand charge transfer band attributed to the $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipyridine})_2]$ chromophore.

Key-words: semicarbazone, copper, lanthanides, quantum-mechanical calculations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Estrutura dos ligantes macrocíclico com anel de (a) 20 e (b) 40-membros, sintetizado através da condensação de Schiff utilizando a abordagem de síntese <i>template</i> e (c) a estrutura helicoidal esperada para os complexos utilizando o ligante de 40-membros. (d) Estrutura cristalina do complexo de níquel sintetizado por Vance e colaboradores utilizando o ligante de 40-membros.	36
Figura 2. Número de artigos publicados por ano com a palavra chave “thiosemicarbazone” entre os anos de 1980 a 2019. Consulta realizada utilizando a plataforma Web of Science....	48
Figura 3. Exemplificação da versatilidade do ligante hscpy , onde complexos de diferentes estruturas e nuclearidades puderam ser obtidos para o mesmo íon metálico Cu^{2+}	50
Figura 4. Projeção ORTEP para o complexo $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-htscpy})_2\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2]$. Hidrogênios dos anéis aromáticos e da amida foram omitidos por motivos de clareza. Elipsóides desenhados com 50 % de probabilidade. Estrutura retirada da referência 40.....	51
Figura 5. Projeção ORTEP de uma série de complexos de cobre com diferentes estruturas. (a) $[\{\text{Cu}(\text{L}')\}_2(\mu\text{-NO}_3)]^+$, (b) $[\{\text{Cu}(\mu\text{-L}')(\text{OH}_2)\}\{\text{Cu}(\mu\text{-L}')(\text{SO}_4)\}]$, (c) $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-L})(\text{OH}_2)\}\{\text{Cu}(\text{L})\}(\mu\text{-SO}_4)]$, (d) $[\{\{\text{Cu}(\mu\text{-L})(\text{OH}_2)\}\{\text{Cu}(\mu\text{-L})(\text{SO}_4)\}\}_n]$, onde L' = metiltiossemicarbazona e L = tiossemicarbazona, ambas em suas formas desprotonadas. (a-b) Hidrogênios dos anéis aromáticos foram omitidos por motivos de clareza. Elipsóides desenhados com 50 % de probabilidade. Figuras adaptadas das referências 42 e 43.	52
Figura 6. Esquematização dos acoplamentos (a) ferromagnético, (b) antiferromagnético e (c) ferrimagnético entre dois sistemas de spin.	53
Figura 7. Gráfico esquematizando os dois tipos mais comuns de interação magnética, exemplificando a diferença do perfil da curva χMT versus T para cada situação.	54
Figura 8. Espectro de ^1H -NMR do ligante hscpy em DMSO- d_6 . TMS foi utilizado como referência.	60
Figura 9. (esquerda) Estrutura do ligante hscpy e (direita) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos e constantes de acoplamento.	61
Figura 10. Espectro FTIR do ligante hscpy utilizando pastilha de KBr como suporte.....	62

Figura 11. Projeção ORTEP dos íons complexos (a) 1 e (b) 2 . Os solventes de cristalização e os contra íons foram omitidos por motivos de clareza. Os elipsoides foram desenhados com 30 % de probabilidade. Os átomos de H possuem raio arbitrário.	63
Figura 12. (acima) Espectro UV-Vis por reflectância difusa dos complexos (—) 1 e (—) 2 . (abaixo) Foto ilustrando a diferença de coloração entre os compostos 1 e 2	64
Figura 13. Diagrama qualitativo do desdobramento de energia devido a ação de um campo ligante para complexos (a) hexacoordenados e (b) pentacoordenados de Cu^{2+} . As setas indicam as transições d-d esperadas para estes sistemas.	65
Figura 14. Geometria para os complexos (esquerda) 1 e (direita) 2 obtidas através de cálculos QTAIM.	66
Figura 15. Clusters supramoleculares para os complexos (esquerda) 1 e (direita) 2	68
Figura 16. Geometria dos trímeros para os complexos 1 e 2	72
Figura 17. Energias de estabilização (\circ) total e (Δ) por ânion para os complexos (a e c) 1 e (b e d) 2 dependentes do número de ânions no cluster. Para o complexo 1 , os ânions foram adicionados na sequência: A15, A20, A22, A16, A21, A18, A23, para o complexo 2 : A17, A25, A24, A26, A20, A19, A21.	73
Figura 18. Energia de ligação ($E = V/2$) metal–ligante obtidos através de cálculos QTAIM para a série de complexos $[\text{M}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$).	74
Figura 19. Gráficos correlacionando os valores da média entre as energias de ligação E_{azo1} e E_{azo2} , calculadas através de QTAIM, para os complexos $[\text{M}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), com a (a) afinidade eletrônica e o (b) raio iônico dos metais de transição estudados.	75
Figura 20. Gráfico de $\Delta E_{\text{Npy-O}}$ para a série de complexos $[\text{M}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$).	76
Figura 21. (acima) Projeção ORTEP da estrutura molecular dos complexos (a) 3 e (b) 4 . Elipsoides para os átomos que não são hidrogênios foram desenhados com 30% de probabilidade. Átomos de hidrogênio possuem raio arbitrário. As águas de cristalização foram omitidas para melhor clareza. Código de simetria (\prime): $-x+3/2, -y+1/2, -z$; (ϵ): $-x+3/2, -y+1/2, -z$. (abaixo) Projeção paralela a normal do plano formado pelos átomos de cobre e oxigênios das pontes sulfato.	77

Figura 22. Projeções dos elipsoides térmicos desenhados com 30% de probabilidade demonstrando a geometria da esfera de coordenação dos íons Cu^{2+} para o complexo **3**, indicando somente os átomos ligados diretamente ao centro metálico. (a) Projeção paralela a ligação O4–Cu; (b,c) projeções obtidas através da aplicação de uma rotação de 90° nos eixos perpendiculares a reta resultante da ligação O4–Cu..... 78

Figura 23. Visualização da estrutura 3D supramolecular do complexo **3** e as moléculas de H_2O de cristalização na direção [010]; código de simetria (‘): $-x+3/2$, $-y+1/2$, $-z$. O arranjo tridimensional inclui os vetores de base [100], [010] e [001] via ligações de hidrogênio clássica N–H...O e O–H...O e não clássica C–H...O (indicadas como linhas tracejadas). Átomos desenhados com raio arbitrário..... 78

Figura 24. (○) Espectro de absorção no UV-Vis por reflectância difusa dos complexos (a) **3** e (b) **4**. (– – –) Gaussianas ajustadas. (—) Soma das curvas.(c) Diagrama qualitativo do desdobramento dos níveis de energia para uma configuração d^9 levando em consideração o efeito do desdobramento do campo cristalino (DCC), distorção Jahn-Teller (DJT) e ZE. 80

Figura 25. Gráficos da variação do produto $\chi_M T$ com a temperatura para os complexos (a.1) **3** e (a.2) **4**. Linhas vermelhas sólidas correspondem com o melhor ajuste de acordo com a Equação (6), a qual será melhor discutida no texto. Gráficos da magnetização (M) em função da intensidade do campo magnético (H) externo para os complexos (b.1) **3** e (b.2) **4**, nas temperaturas de (azul) 1,9, (vermelho) 2,5 e (verde) 4,5 K. 82

Figura 26. Espectros de EPR de (a1 e a2) pó e (b1 e b2) solução aquosa congelada dos complexos (a1 e b1) **3** e (a2 e b2) **4**. O espectro do sólido foi obtido à temperatura ambiente, enquanto que a solução foi congelada utilizando nitrogênio líquido (77 K). As linhas sólidas vermelhas correspondem aos melhores ajustes obtidos através do EasySpin. 84

Figura 27. Gráfico do desdobramento causado pelo ZE em uma espécie com $S = 1$, onde é mostrado que radiação eletromagnética de comprimento de onda λ pode promover três transições de spin neste sistema, que dão origem a duas bandas no espectro de EPR. A de maior intensidade refere-se às transições permitidas entre os estados $m_s = -1 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow +1$, que ocorrem quando o campo magnético assume valor igual a B. Entretanto, mesmo que proibida por regras de seleção, a transição entre os estados $-1 \rightarrow +1$ é observada experimentalmente, porém com baixa intensidade. Ela ocorre quando o campo magnético assume um valor igual a metade de B, dando assim origem ao nome “transição de campo metade”, uma vez que a

separação entre os estados de spin é linearmente dependente do campo magnético ao qual o sistema é submetido e dos valores de m_s 85

Figura 28. Gráfico de contorno dos orbitais magnéticos (esquerda) alfa e (direita) beta para os complexos (acima) **1** e (abaixo) **2**. 88

Figura 29. Gráficos de contorno dos orbitais magnéticos (esquerda) α e (centro) β para o complexo **3** visualizado na direção paralela a normal do plano formado pelas pontes Cu–O–Cu' e Cu'–O–Cu. (direita) Projeção ORTEP do complexo **3** na mesma orientação das imagens citadas anteriormente. 89

Figura 30. Exemplos de geometrias com diferentes números de coordenação para complexos utilizando íons trivalentes de lantanídeos. Os complexos apresentados são: $[\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$; $[\text{ErCl}_6]^{3-}$; $[\text{Gd}(\text{catecolato})_4]^{5-}$; $[\text{Ln}(\text{dipic})_3]^{3-}$ (dipic = piridina-2,6-dicarboxilato); $[\text{La}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3]$; $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$. Estruturas retiradas da referência 98. 94

Figura 31. Densidade de carga radial em função do raio para elétrons nos orbitais 6s, 5s, 5p e 4f de um átomo de Ce. Adaptado da referência 100. 95

Figura 32. Diagrama parcial dos níveis de energia para íons Ln^{3+} dopados em um cristal de baixa simetria de LaF_3 . Diagrama retirado da referência 99. 97

Figura 33. Diagrama parcial dos níveis de energia para um íon de Dy^{3+} exemplificando os diversos desdobramentos que ocorrem. Diagrama retirado da referência 99. 99

Figura 34. Esquematização qualitativa da distribuição de densidade eletrônica resultante do preenchimento dos orbitais f para os íons da série dos lantanídeos. 100

Figura 35. Duplo poço de potencial qualitativo para uma espécie paramagnética com $S = 6$. Setas cheias indicam transições spin-fônon e tracejadas tunelamento quântico da magnetização (QTM, do inglês *quantum tunneling of magnetization*). 101

Figura 36. (a) Exemplo de compostos de coordenação do tipo “sanduiche” utilizando ftalocianinas e íons de lantanídeos. (b) Representação de configurações de alta e baixa energia para as densidades eletrônica dos orbitais f, na forma oblato e prolato, em relação ao campo cristalino originado do ambiente de coordenação. A seta verde corresponde a orientação do momento angular total, J . Para uma distribuição oblata da densidade eletrônica, a coordenação na forma de “sanduiche” minimiza a energia do estado com maior momento angular magnético, $m_J = J$. Para a distribuição prolata, ligantes que favorecem a criação de um campo cristalino

equatorial desestabilizam a energia dos estados com $m_J = \pm J$. Imagens retiradas da referência 113. 101

Figura 37. Esquematização dos diferentes processos de relaxação termicamente dependentes (spin-rede). As linhas azuis indicam os níveis energéticos da rede, enquanto as vermelhas são os níveis dos íons de lantanídeos sob o efeito de um campo cristalino. A região de sombreamento azulado representa o crescimento da densidade de fônons em estados de maior energia e o limite de corte quando alcançada a frequência de Debey. O processo Orbach é aqui representado como duas transições diretas consecutivas, em vez de um processo Raman ressonante. A coincidência entre um nível de energia do lantanídeo com a energia de um fônon óptico (linha cinza) indica que esses fônons podem estar envolvidos em processos do tipo Orbach. Imagem adaptada da referência 114. 102

Figura 38. Projeção ORTEP do complexo $[\text{Gd}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ 107

Figura 39. (acima) Projeção ORTEP do complexo $[\text{Gd}(\text{N}-\text{N}'-\text{O}-\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ orientada paralelamente a reta criada pela intersecção dos planos médios dos ligantes mostrando o ângulo formado entre eles. Os íons nitratos coordenados ao centro metálico foram omitidos por motivos de clareza. (abaixo) Tabela com os ângulos entre os planos dos ligantes para os complexos $[\text{Ln}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ 108

Figura 40. As redes de ligações de hidrogênio no complexo **7** aparentam ser paralelas ao eixo cristalino *c*. Elipsoides térmicos desenhados com 50 % de probabilidade. As ligações de hidrogênios estão apresentadas como linhas tracejadas. 110

Figura 41. ESI-HRMS em modo positivo da série de complexos (a1) **5**, (b1) **6** e (c1) **7**, todos dissolvidos em uma mistura 9:1 de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$. (a2, b2 e c2) Padrões isotópicos calculados para os fragmentos correspondentes mostrados ao lado direito do gráfico. 111

Figura 42. Espectros FTIR dos complexos **5–7** utilizando pastilha de KBr como suporte... 112

Figura 43. (a) Primeira derivada do espectro de EPR em banda X para o complexo **5** à 77 K. (—) dados; (—) curva simulada. (b) Diagrama qualitativo indicando o desdobramento dos níveis de energia devido aos fenômenos de ZFS e aplicação de um campo externo para o estado fundamental do íon Gd^{3+} 114

Figura 44. Gráfico da susceptibilidade magnética molar (\circ) em fase, χ'_M , e (\bullet) fora de fase, χ''_M , versus a frequência para o complexo **6**, medidos em diferentes temperaturas, de 2,0 (pontos azuis) a 6,0 K (pontos vermelhos), na ausência de campo magnético estático. 115

Figura 45. (a) Gráfico da susceptibilidade magnética molar fora de fase, χ''_M , dependente da frequência, para o complexo **6**, medido em diferentes temperaturas, de 2,0 (pontos azuis) a 6,0 K (pontos vermelhos), e com um campo magnético aplicado de 1 kOe. (b) Gráfico da variação dos tempos de relaxação dependentes da temperatura medidos na presença de um campo magnético externo de (○) 1 kOe, (—) juntamente com a melhor simulação obtida para o conjunto de dados, como descrito no texto..... 116

Figura 46. (a) Susceptometria AC do complexo **6** com a componente fora de fase, χ''_M da susceptibilidade magnética, versus ν , aplicando-se um campo magnético estático de 1,5 kOe. As medidas foram feitas em uma janela de temperatura que variou de 2,0 (pontos azuis) até 6,0 K (pontos vermelhos). (b) Gráfico da variação dos tempos de relaxação dependentes da temperatura medidos na presença de dois campos magnéticos externos: (○) 1 kOe e (●) 1,5 kOe, juntamente com a melhor simulação obtida para o conjunto de dados, como descrito no texto. 118

Figura 47. Gráfico da variação do produto $\chi_M.T$ com a temperatura para o complexo **7**..... 119

Figura 48. Susceptometria AC do complexo **7** com os componentes (a) em fase (χ'_M) e (b) fora de fase (χ''_M) versus ν , na ausência de um campo magnético estático. As medidas foram feitas em uma janela de temperatura que variou de 2,0 (pontos azuis) até 6,0 K (pontos vermelhos). 120

Figura 49. Susceptometria AC do complexo **7** com os componentes (a) em fase (χ'_M) e (b) fora de fase (χ''_M) da susceptibilidade magnética dependentes da frequência do campo magnético oscilante, aplicando-se um campo magnético estático de 1,0 kOe. A frequência de oscilação do campo foi variada de 10 (pontos vermelhos) até 10000 Hz (pontos azuis)..... 121

Figura 50. Gráficos de χ''_M versus ν para o complexo **7** em diferentes faixas de temperatura, aplicando-se um campo magnético estático de 1,0 kOe. As faixas de variação de temperatura são: (a) 2 (pontos azuis) até 4 K (pontos vermelhos); (b) 4 (pontos azuis) até 9 K (pontos vermelhos); (c) 9 (pontos azuis) até 17 K (pontos vermelhos). 122

Figura 51. Gráficos de $\ln \tau$ versus T^{-1} para os processos (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4, observados para o complexo **7**..... 123

Figura 52. Diagrama de Jablonski evidenciando os principais processos radiativos (linhas retas) e não-radiativos (linhas onduladas) para complexos contendo íons de lantanídeos. Na imagem: A = absorção; F = fluorescência; P = fosforescência; R = relaxação vibracional;

S = estado singlete e T = estado tripleto (nesses casos os índices subscritos 0 e 1 correspondem ao estado fundamental e excitado, respectivamente); CIS = cruzamento intersistema; CI = conversão interna e TE = transferência de energia. Adaptada da referência 97.	127
Figura 53. Espectros de NMR de (a) ^1H e (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ do ligante L^2 em CDCl_3 , utilizando TMS como referência.	138
Figura 54. (Acima) Estrutura do ligante L^2 e (abaixo) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento.	139
Figura 55. Geometria otimizada para o ligante L^2 calculada a partir do software ORCA.	140
Figura 56. Diagrama de OMs para o ligante L^2	141
Figura 57. Espectro FTIR do ligante L^2 em pastilha de KBr.	141
Figura 58. (a) ESI-HRMS no modo positivo mostrando o padrão isotópico do fragmento molecular do complexo $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-L}^2)](\text{PF}_6)_4$. ACN foi utilizada como solvente. (b) Padrão isotópico calculado para o fragmento molecular.	142
Figura 59. Espectro de NMR 200 MHz de (a) ^1H e (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-L}^2)](\text{PF}_6)_4$ em ACN-d_3	143
Figura 60. (acima) Geometria otimizada para o complexo 9 seguida dos orbitais (centro) LUMO+1 e (abaixo) HOMO.	144
Figura 61. (○) Espectros de absorção no UV-Vis do (a) complexo 9 , (b) ligante bpy e (c) L^2 em ACN. (—) Gaussianas ajustadas. (—) Soma das curvas.	145
Figura 62. Voltametria cíclica do complexo 9 em ACN, utilizando TBAPF_6 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte, eletrodo de Ag/AgCl/KCl $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ como referência e platina como contra-eletrodo. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	146
Figura 63. Espectros vibracionais de FTIR em pastilha de KBr e Raman (1064 nm) para o complexo 9	146
Figura 64. Espectro Raman com lasers de diferentes comprimentos de onda do complexo 9 dissolvido em ACN. * Sinal referente ao solvente.	147
Figura 65. (a) Espectro UV-Vis do complexo 9 . (b) Gráfico da intensificação relativa das diferentes bandas observadas nos ensaios de Raman ressonante em função de lasers com diferentes comprimentos de onda.	148

Figura A1. Espectro de NMR 200 MHz de (acima) ^1H e (abaixo) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ do ligante L^1 em DMSO- d_6 .	171
Figura A2. Comparação entre os espectros de ^1H -NMR do ligante L^1 em CDCl_3 e DMSO- d_6 .	171
Figura A3. Visualização do empacotamento do complexo 3 e das águas de cristalização na cela unitária em C2/c e $Z = 4$, através da direção [101] um pouco inclinada. Átomos possuem raio arbitrário.	173
Figura A4. Espectros completos de ESI-HRMS em modo positivo para os complexos 5–7 feitos em uma solução de MeOH:água (9:1).	188
Figura A5. Gráficos de $\chi''M$ versus ω para o complexo 7 em diferentes temperaturas mostrando (a) o primeiro valor de temperatura na qual é possível observar um máximo para o processo 2 de relaxação; (b) a temperatura na qual o processo 3 é visível; (c) a primeira observação do máximo para o processo 4; (d) o momento em que o processo 3 passa a apresentar um máximo. (○) Dados experimentais. (—) Curvas ajustadas. Flechas tracejadas indicam a direção de deslocamento do máximo das curvas com o aumento da temperatura.	189
Figura A6. Espectro de ^1H -NMR para o precursor 2,6-dimetanolpiridina em CDCl_3 , utilizando TMS como referência.	190
Figura A7. Espectro de ^1H -NMR para o precursor 2,6-dimetanolpiridina em CDCl_3 , utilizando TMS como referência.	191
Figura A8. Espectro de 200 MHz de (a) ^1H -NMR e (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ do precursor 2,6-diformilpiridina em CDCl_3 , utilizando TMS como referência.	192
Figura A9. Espectros parciais de NMR 200 MHz de (a) ^1H e (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ do precursor phen- NO_2 em CDCl_3 , utilizando TMS como referência. Setas indicam a posição dos sinais de menos intensidade.	193
Figura A10. (esquerda) Estrutura do precursor phen- NO_2 e (direita) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento.	194
Figura A11. Espectros parciais de NMR 200 MHz de (a) ^1H e (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ do precursor phen- NH_2 em CDCl_3 , utilizando TMS como referência.	195

Figura A12. (esquerda) Estrutura do precursor e ligante phen-5-NH₂ e (direita) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento.....	196
Figura A13. Espectro de NMR 200 MHz de (acima) ¹ H e (abaixo) ¹³ C{ ¹ H} e DEPT-135{ ¹ H} do ligante L¹ em CDCl ₃	197
Figura A14. (Acima) Estrutura do ligante L¹ e (abaixo) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento.	198
Figura A15. Geometria otimizada para o ligante L¹ calculada a partir do software ORCA.	199
Figura A16. Diagrama de MOs para o ligante L¹ mostrando os orbitais de fronteira.....	199
Figura A17. Espectro FTIR do ligante L¹ em pastilha de KBr.	200
Figura A18. Espectros de NMR 200 MHz de (a) ¹ H e (b) ¹³ C{ ¹ H} do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl ₂] em DMSO-d ₆ , utilizando TMS como referência.	201
Figura A19. (esquerda) Estrutura do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl ₂] e (direita) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento.....	201
Figura A20. Espectros de NMR 200 MHz de (a) ¹ H, (b) ¹³ C{ ¹ H} e DEPT-135{ ¹ H} do complexo 8 em DMSO-d ₆ , utilizando TMS como referência.	203
Figura A21. (a)(○)Espectro UV-Vis do complexo 8 em ACN. (—) Gaussianas ajustadas. (—) Soma das curvas. (b) Voltametria cíclica em solução de ACN do complexo 8 , utilizando TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte e velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	204
Figura A22. Espectros vibracionais de FTIR em pastilha de KBr e Raman (1064 nm) para o complexo 8	204
Figura A23. Comparação entre os espectros de ¹ H-NMR do complexo 8 e do produto isolado da reação entre L¹ e [Ru(bpy) ₂ Cl ₂], ambos em DMSO-d ₆	205
Figura A24. Gráficos de absorbância versus concentração para os comprimentos de onda de 242, 286, 372 e 460 nm para o complexo 9	206
Figura A25. VC dos ligantes phen-5-NH₂ e L² e dos complexos 8 e 9 , todas em DMF anidro, com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ , utilizando como eletrólito suporte TBAPF ₆ 0,1 mol L ⁻¹ , contra eletrodo de platina e referência de Ag/AgCl/KCl 3,5 mol L ⁻¹	207

Figura A26. Voltametria cíclica do complexo 9 utilizando (—) Pt e (—) carbono vítreo como eletrodo de trabalho. Experimentos feitos em acetonitrila, utilizando eletrodos de Pt como contra-eletródo e Ag/AgCl/KCl 3,5 mol L ⁻¹ de referência e TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹	208
Figura A27. Voltametria cíclica do ferroceno utilizado para ajustar os potenciais nos ensaios eletroquímicos aos valores de EPH. Experimento feito em acetonitrila, utilizando eletrodos de Pt como contra-eletródo e Ag/AgCl/KCl 3,5 mol L ⁻¹ de referência e TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹	208
Figura A28. Ensaio de espectroeletroquímica para o complexo 9 variando o potencial aplicado de (a) 1,00 a 1,80 V e (b) de -1,00 a -1,70 V. Experimento realizado em solução de ACN, utilizando TBAPF ₆ 0,1 mol L ⁻¹ como eletrólito suporte, eletrodo de Pt como contra-eletródo e Ag/AgCl/KCl 3,5 mol L ⁻¹ como referência. Utilizou-se um degrau de 0,10 V entre cada medida espectral.	209
Figura A29. Espectro FTIR da bpy em pastilha de KBr.....	209

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo proposto para a condensação de Schiff. Adaptado da referência ³ . .	34
Esquema 2. Diferentes ligantes que podem ser obtidos através da condensação de Schiff utilizando-se o mesmo par de um aldeído hipotético e uma diamina hipotética.	35
Esquema 3. Diferentes estruturas acíclicas que podem ser obtidos através da condensação de Schiff utilizando-se diferentes pares de aldeídos, aminas e diaminas hipotéticos.	37
Esquema 4. Estruturas dos ligantes macrocíclicos estudados neste trabalho.	39
Esquema 5. Diferentes estruturas acíclicas que podem ser obtidas através da condensação de Schiff utilizando-se diferentes pares de aldeídos e a semi- ou tiossemicarbazona.	47
Esquema 6. Representação dos equilíbrios tautomérico e ácido-base dos ligantes hscpy (X = O) e htscpy (X = S).	49
Esquema 7. Esquematização dos complexos 1 e 2	56
Esquema 8. Esquematização dos complexos 3 e 4	57
Esquema 9. Síntese do ligante hscpy	58
Esquema 10. Esquematização da formação do complexo 3 através do complexo precursor mononuclear [Cu(hscpy) ₂]SO ₄	79
Esquema 11. Estrutura genérica dos complexos 5–7	105
Esquema 12. Reação generalizada para síntese dos complexos [Ln(hscpy) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ (Ln = Gd, Tb, Dy).	106
Esquema 13. Diferentes arquiteturas de complexos luminescentes baseados na utilização de antenas. Grupo 1: o próprio ligante atua como antena; grupo 2: uma antena é adicionada a estrutura do ligante; grupo 3: um ligante auxiliar e com função de antena está coordenado ao íon lantanídeo.	129
Esquema 14. Esquematização dos ligantes L¹ e L²	131
Esquema 15. Esquematização estrutural dos complexos 8 e 9	131
Esquema 16. Esquema de síntese do precursor phen-5-NH₂	132
Esquema 17. Etapas sintéticas para obtenção do precursor 2,6-diformilpiridina.	133

Esquema 18. Esquema de síntese do Ligante L ¹	135
Esquema 19. Esquema de síntese do Ligante L ²	135
Esquema 20. Síntese do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl ₂].....	136
Esquema 21. Síntese do complexo 8	136
Esquema 22. Síntese do complexo 9	137
Esquema 23. Estruturas dos complexos que podem ser obtidos através de reações utilizando os complexos 8 e 9 como blocos construtores.	151
Esquema 24. Moléculas com potencial de serem utilizadas como bloco construtores juntamente com os complexos 8 e 9	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados topológicos das ligações Cu–N e Cu–O dos complexos 1 e 2 no BCP (u.a.) e suas energias, E (kcal mol ⁻¹). $E = V/2^{62}$	67
Tabela 2. Energias de interação (kcal mol ⁻¹) e áreas de contato (Å ²) para os dímeros supramoleculares dos complexos 1 e 2 . Os dímeros com maiores valores de energia de estabilização estão em destaque.	70
Tabela 3. Energias de interação, ΔE (kcal mol ⁻¹), das espécies triméricas neutras (C1 ₁ A ₂) dos complexos 1 e 2	71
Tabela 4. Parâmetros experimentais para íons dos metais de transição estudados. Referência: 63.	75
Tabela 5. Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio (Å, °) para o complexo 3	79
Tabela 6. Parâmetros utilizados nas simulações dos espectros de EPR dos complexos 3 e 4	84
Tabela 7. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação experimentais e calculados para os complexos 3 e 4	87
Tabela 8. Constantes de acoplamento J calculadas (em cm ⁻¹) para os complexos 3 e 4 usando os três funcionais descritos anteriormente. Valores obtidos através das geometrias otimizadas (J_{opt}) e através da estrutura cristalina (J_{crist}).	87
Tabela 9. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação para os complexos 5–7	109
Tabela 10. Valores de τ_0 , Δ e τ_{tun} obtidos a partir do ajuste das curvas de $\ln \tau$ versus T^{-1} para os quatro processos de relaxação observados nos experimentos de susceptometria AC para o complexo 7	122
Tabela 11. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação calculados para o ligante L ²	140
Tabela 12. Bandas observadas nos espectros vibracionais FTIR e Raman do complexo 9 , juntamente com suas atribuições tentativas.	147
 Tabela A1. Dados topológicos das ligações M–N e M–O para a os complexos [M(hscpy) ₂](ClO ₄) ₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) nos pontos de BPC (au) e suas energias E (kcal mol ⁻¹). $E = V/2^{62}$	172

Tabela A2. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo 3	174
Tabela A3. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação mais relevantes para o complexo 3 (X = O) e complexo 4 (X = S)[16].....	175
Tabela A4. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo 5	176
Tabela A5. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo 5	177
Tabela A6. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo 5	179
Tabela A7. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo 6	180
Tabela A8. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo 6	181
Tabela A9. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo 6	183
Tabela A10. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo 7	184
Tabela A11. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo 7	185
Tabela A12. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo 7	187
Tabela A13. Abundância isotópica para átomos dos elementos de interesse. Referência: . .	211
Tabela A14. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo 1	212
Tabela A15. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo 1	213
Tabela A16. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo 2	215
Tabela A17. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo 2	216

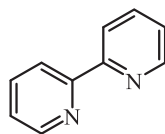
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada, do inglês <i>alternate current</i> ;
ACN	Acetonitrila;
BPT	Bipirâmide trigonal;
bpy {1}	2,2'-bipiridina;
χ_M	Susceptibilidade magnética molar;
χ'_M	Susceptibilidade magnética molar em fase;
χ''_M	Susceptibilidade magnética molar fora de fase;
CHN	Análise elementar carbono, hidrogênio e nitrogênio;
CI	Conversão interna;
CIS	Cruzamento intersistemas;
Complexo 1 {2}	$[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-hscpy})_2]^{2+}$;
Complexo 2 {3}	$[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-hscpy})(\text{N},\text{N}'\text{-hscpy})]^{2+}$;
Complexo 3 {4}	$[\{\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-hscpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$;
Complexo 4 {5}	$[\{\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O-htscpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$;
Complexo 5 {6}	$[\text{Gd}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)]^+$;
Complexo 6 {7}	$[\text{Tb}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)]^+$;
Complexo 7 {8}	$[\text{Dy}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)]^+$;
Complexo 8 {9}	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-5-NH}_2)]^{2+}$;
Complexo 9 {10}	$[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-L}^2)]^{4+}$;
COT	Transformação orbital correspondente, do inglês <i>corresponding orbital transformation</i> ;
CV	Voltametria cíclica, do inglês <i>cyclic voltammetry</i> ;
ZFS	Desdobramento de campo zero, do inglês <i>zero-field splitting</i> ;
Δ	Barreira energética para inversão da magnetização;
Δ_{tun}	Barreira de desdobramento de túnel (em inglês <i>tunnel splitting</i>);
DEPT-135	Do inglês, <i>distortionless enhancement by polarization transfer on 135 °</i> ;
DMF	N,N-dimetilformamida;
DMSO	Dimetilsulfóxido;
DMSO-d6	Dimetilsulfóxido deuterado;

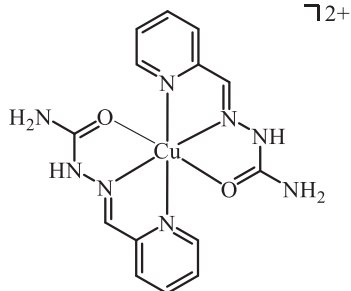
E_{JT}	Energia de estabilização devido a distorção Jahn-Teller;
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica, do inglês <i>electronic paramagnetic resonance</i> ;
ESI-HRMS	Espectrometria de massas com ionização por electrospray, do inglês <i>electrospray ionization high-resolution mass spectrometry</i> ;
EtOH	Etanol;
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared</i> ;
g	Fator giromagnético anisotrópico;
g_x	Componente principal em x do fator giromagnético;
g_y	Componente principal em y do fator giromagnético;
g_z	Componente principal em z do fator giromagnético;
g_{iso}	Fator giromagnético isotrópico;
hscpy {11}	Ligante 1-((E)-2-piridinilmetilideno)semicarbazona
htscpy {12}	Ligante 1-((E)-2-piridinilmetilideno)tiossemicarbazona
J_E	Constante de troca magnética;
λ	Constante de acoplamento Spin-Órbita;
λ_R	Fator de rombicidade;
k_{abs}	Constante de velocidade de absorção de radiação eletromagnética;
k_{rad}	Constante de velocidade de irradiação;
L^1 {13}	Ligante piridina-2,6-bis(N-(1,10-fenantrolina-5-il)metanimina);
L^2 {14}	Ligante piridina-2,6-bis(N-(1,10-fenantrolina-5-il)metanamina);
LMCT	Transição de transferência do ligante para o metal, do inglês <i>ligand to metal charge transfer</i> ;
μ_B	Magneton de Bohr;
MeOH	Metanol;
MOF	Estruturas metalorgânicas, do inglês <i>metal-organic framewok</i> ;
N_A	Número de Avogadro;
NMR	Ressonância magnética nuclear, do inglês <i>nuclear magnetic resonance</i> ;
OTs	Trifluorometanosulfonato;
PBQ	Pirâmide de base quadrada;
phen-5-NH₂ {15}	5-amin-1,10-fenantrolina;
phen-5-NO₂ {16}	5-nitro-1,10-fenantrolina;

Q	Rendimento quântico;
R	Constante dos gases;
SIM	Magneto de um único íon, do inglês <i>single ion magnet</i> ;
SMM	Magneto de uma única molécula, do inglês <i>single molecule magnet</i> ;
τ	Tempo de relaxação da magnetização;
τ_0	Tempo de relaxação padrão da magnetização;
τ_A	Coefficiente de trigonalidade de Addison;
$\tau_{tunelamento}$	Tempo de relaxação da magnetização devido ao mecanismo de tunelamento;
T	Temperatura;
TBA	Tetrabutylamônio;
TE	Transferência de energia;
UV-Vis	Ultravioleta-Visível;
XRD	Difratometria de Raios-X, do inglês <i>X-Ray diffractometry</i> ;
ω	Frequência de oscilação do campo magnético;
ZE	Efeito Zeeman, do inglês <i>Zeeman effect</i> ;

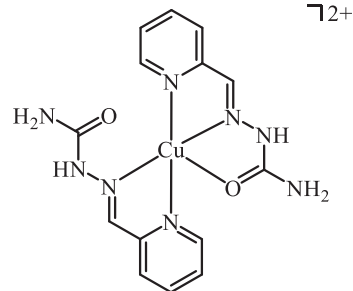
LISTA DE ESTRUTURAS



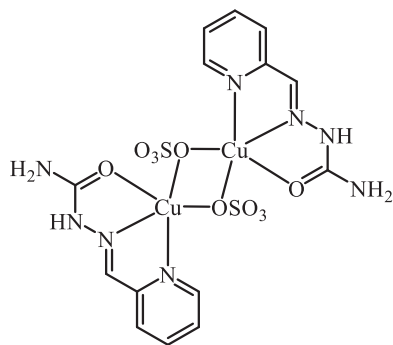
{1}



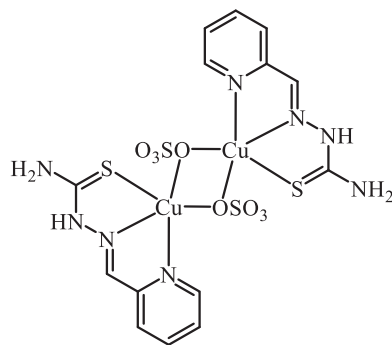
{2}



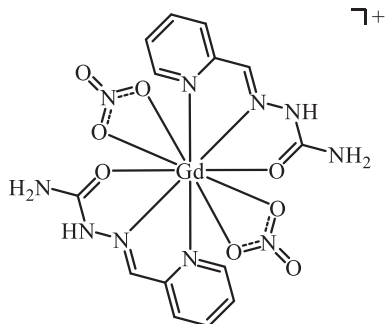
{3}



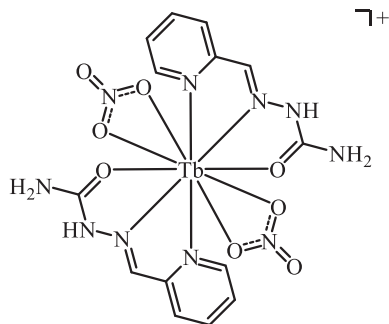
{4}



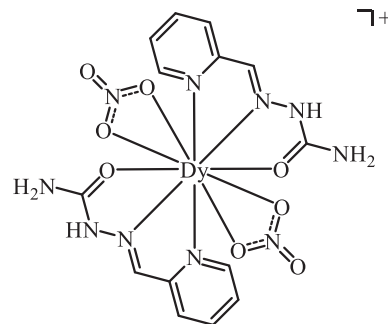
{5}



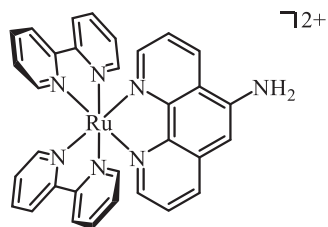
{6}



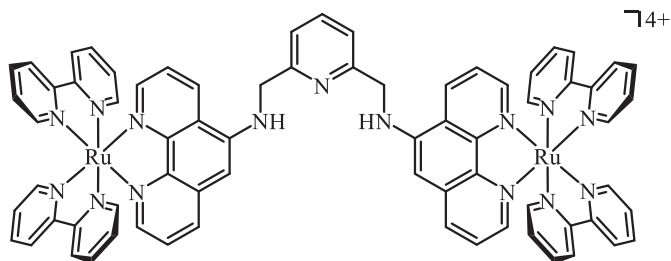
{7}



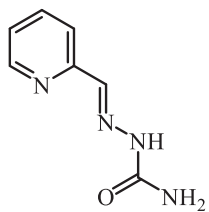
{8}



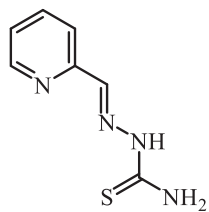
{9}



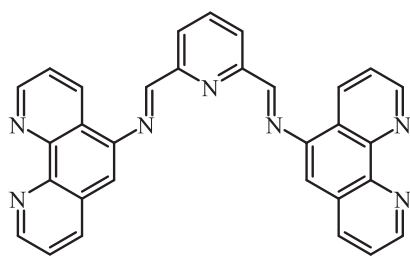
{10}



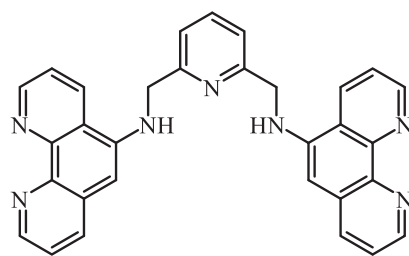
{11}



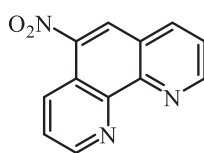
{12}



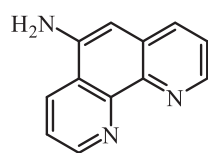
{13}



{14}



{15}



{16}

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	34
1.1	Bases de Schiff.....	34
2	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	39
2.1	Objetivos Gerais	39
2.1.1	Objetivos Específicos	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1	Materiais	40
3.2	Instrumentação	40
3.2.1	Análise Elementar (CHN)	40
3.2.2	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês Fourier transform infrared spectroscopy)	41
3.2.3	Espectroscopia Raman	41
3.2.4	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	41
3.2.5	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região UV-Vis de sólido	41
3.2.6	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR, do inglês nuclear magnetic resonance) de Hidrogênio (¹ H-NMR) e Carbono (¹³ C-NMR e DEPT-135).....	41
3.2.7	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR, do inglês electronic paramagnetic resonance)	42
3.2.8	Difratometria de Raios-X (XRD, do inglês X-ray Diffractometry) de Monocristal ..	42
3.2.9	Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray (ESI-HRMS, do inglês electrospray ionization high-resolution mass spectrometry).....	42
3.2.10	Voltametria Cíclica (VC)	42
3.2.11	Espectroeletrólise no UV-Vis	43
3.2.12	Medidas de Magnetização	43
3.2.13	Susceptometria de Corrente Alternada (AC, do inglês alternate current)	43
3.2.14	Otimização de Geometria.....	43
3.2.15	Orbitais Naturais de Ligação (NBOs)	44
3.2.16	Cálculos das Constantes de Acoplamento Magnético (J)	44

3.2.17	Cálculos utilizando a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM, do inglês quantum theory of atoms in molecules)	44
--------	--	----

CAPÍTULO 1.....46

4	INTRODUÇÃO.....	47
4.1	Ligantes do tipo semicarbazonas	47
4.2	Semicarbazonas e seus Complexos	48
4.3	Magnetismo dos Metais de Transição	52
5	OBJETIVOS DESTA ETAPA.....	56
5.1	Objetivos Gerais	56
5.2	Objetivos Específicos	56
6	MATERIAIS E MÉTODOS	58
6.1	Síntese do Ligante hscpy	58
6.2	Síntese do Complexo 1	58
6.3	Síntese do Complexo 2	59
6.4	Síntese do Complexo 3	59
6.5	Síntese do Complexo 4	59
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
7.1	Caracterização Espectroscópica do Ligante hscpy	60
7.2	Caracterização Estrutural dos Complexos 1 e 2	62
7.3	Caracterização Espectroscópica dos Complexos 1 e 2	64
7.4	Cálculos Quânticos para os Complexos 1 e 2	66
7.5	Caracterização Estrutural dos Complexos Binucleares de Cu ²⁺	76
7.6	Caracterização Espectroscópica dos Complexos 3 e 4	80
7.7	Caracterização Magnética dos Complexos 3 e 4	81
7.8	Análise de EPR dos Complexos 3 e 4	83
7.9	Cálculos Quânticos para os Complexos 3 e 4	86
8	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	90

CAPÍTULO 2.....92

9	INTRODUÇÃO.....	93
9.1	A Química de Coordenação dos Lantanídeos	93
9.2	Estrutura Eletrônica dos Elementos do Bloco f	95
9.3	Propriedades Magnéticas dos Elementos do Bloco f	98

10	OBJETIVOS DESTA ETAPA.....	105
10.1	Objetivos Gerais	105
10.2	Objetivos Específicos	105
11	MATERIAIS E MÉTODOS.....	106
11.1	Síntese dos Complexos 5–7.....	106
12	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	107
12.1	Caracterização Estrutural dos Complexos 5–7.....	107
12.2	Espectroscopia Vibracional dos Complexos 5–7	111
12.3	Estudos de EPR do Complexo 5.....	112
12.4	Dinâmica Magnética do Complexo 5.....	115
12.5	Dinâmica Magnética do Complexo 6.....	115
12.6	Dinâmica Magnética do Complexo 7.....	118
13	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	124
CAPÍTULO 3.....		126
14	INTRODUÇÃO.....	127
14.1	O Fenômeno da Luminescência e a Utilização de Moléculas Antena	127
15	OBJETIVOS DESTA ETAPA.....	131
15.1	Objetivos Gerais	131
15.2	Objetivos Específicos	131
16	MATERIAIS E MÉTODOS.....	132
16.1	Síntese do HNO ₃ Fumegante	132
16.2	Síntese do Precursor 5-amino-1,10-fenantrolina (phen-5-NH₂).....	132
16.3	Síntese do Precursor 2,6-diformilpiridina	133
16.4	Síntese da Piridina-2,6-bis(N-(1,10-fenantrolina-5-il)metanimina) (L¹)	134
16.5	Síntese da Piridina-2,6-bis(N-(1,10-fenantrolina-5-il)metanamina) (L²)	135
16.6	Síntese do Complexo [Ru(bpy) ₂ Cl ₂]	135
16.7	Síntese do Complexo [Ru(bpy) ₂ (NH ₂ - phen)](PF ₆) ₂ (8)	136
16.8	Síntese do Complexo [{Ru(bpy) ₄ } ₂ (μ- L²)](PF ₆) ₄ (9)	137
17	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	138
17.1	Caracterização do L²	138
17.2	Caracterização estrutural do Complexo 9	142
17.3	Caracterização Espectroscopia no UV-Vis e Eletroquímica do Complexo 9	144

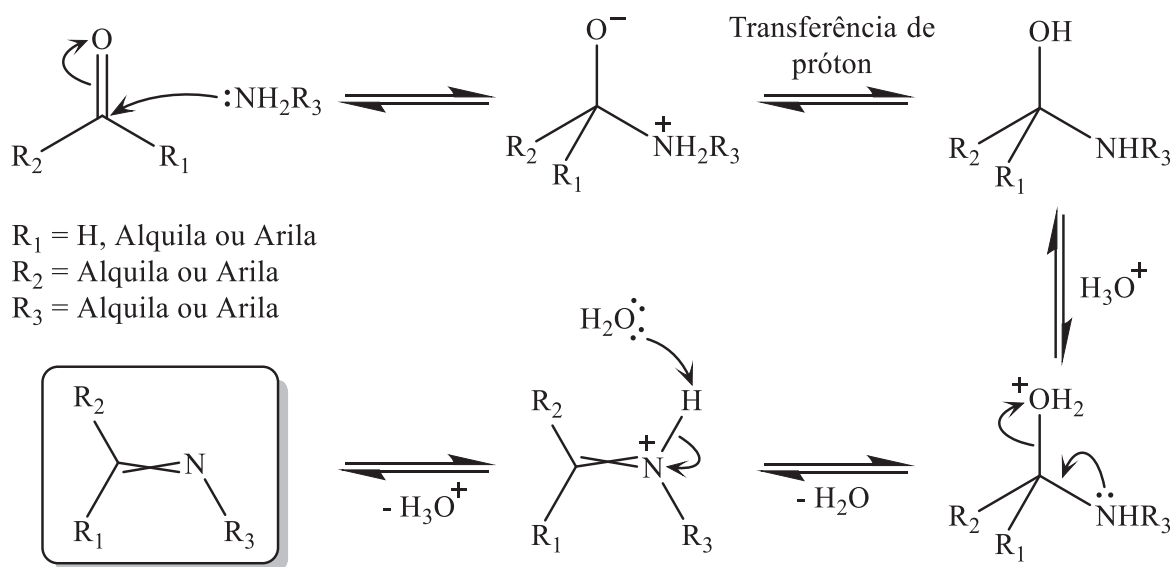
17.4	Espectroscopia Vibracional do Complexo 9	146
18	CONCLUSÕES PARCIAIS	149
19	PERSPECTIVAS FUTURAS	151
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	153
	REFERÊNCIAS	154
	APÊNDICES	171
	APÊNDICE A. ESPECTROS DE NMR ADICIONAIS.....	171
	APÊNDICE B. DADOS ADICIONAIS DOS CÁLCULOS DE QTAIM PARA O COMPLEXOS 1 E 2	172
	APÊNDICE C. DADOS CRISTALOGRAFÍCOS DOS COMPLEXOS 3–7	173
	C.1 Complexos 3 e 4	173
	C.2 Complexo 5	176
	C.3 Complexo 6	180
	C.4 Complexo 7	184
	APÊNDICE D. ESI-HRMS ADICIONAIS DOS COMPLEXOS 5–7	188
	APÊNDICE E. CARACTERIZAÇÕES MAGNÉTICAS ADICIONAIS DO COMPLEXO 7	189
	APÊNDICE F. CARACTERIZAÇÕES ADICIONAIS DO CAPÍTULO 3.....	190
	F.1 Caracterização do Precursor Dimetilpiridina-2,6-dicarboxilato.....	190
	F.2 Caracterização do Precursor 2,6 dimetanolpiridina.....	191
	F.3 Caracterização do Precursor Piridina-2,6 dicarbaldeído.....	192
	F.4 Caracterização do Precursor phen-5-NO₂	193
	F.5 Caracterização do Precursor phen-5-NH₂	195
	F.6 Caracterização do Precursor L¹	196
	F.7 Caracterização do Complexo Precursor [Ru(bpy) ₂ Cl ₂].....	200
	F.8 Caracterização do Complexo 8	202
	F.9 Reação entre L¹ e [Ru(bpy) ₂ Cl ₂]	205
	F.10 Determinação do ϵ para o Complexo 9	206
	F.11 Eletroquímicas Adicionais para o Capítulo 3.....	207
	F.12 Espectroeletroquímica do Complexo 9	209
	F.13 Informações Adicionais do Ligante bpy	209
	ANEXOS	210
	Anexo 1. Produção Acadêmica.....	210

Anexo 2. Informações de Abundância Isotópica.....	211
Anexo 3. Dados Cristalográficos dos Complexos 1 e 2.....	212

1 INTRODUÇÃO

1.1 BASES DE SCHIFF

Hugo Schiff, em 1864,^{1,2} publicou seu primeiro trabalho sobre seus estudos acerca de reações entre a anilina e compostos carbonílicos (incluindo o acetaldeído, benzaldeído, valeraldeído e cinamaldeído). Atualmente, sabemos que tais reações estudadas por Schiff são responsáveis pela formação de compostos imínicos através do mecanismo nucleofílico apresentado no **Esquema 1**. Como forma de homenagear os esforços feitos pelo químico alemão, os compostos derivados destas reações de condensação recebem o nome de *bases de Schiff*. Além deste, azometinas ou anilas são também nomenclaturas comumente utilizadas.



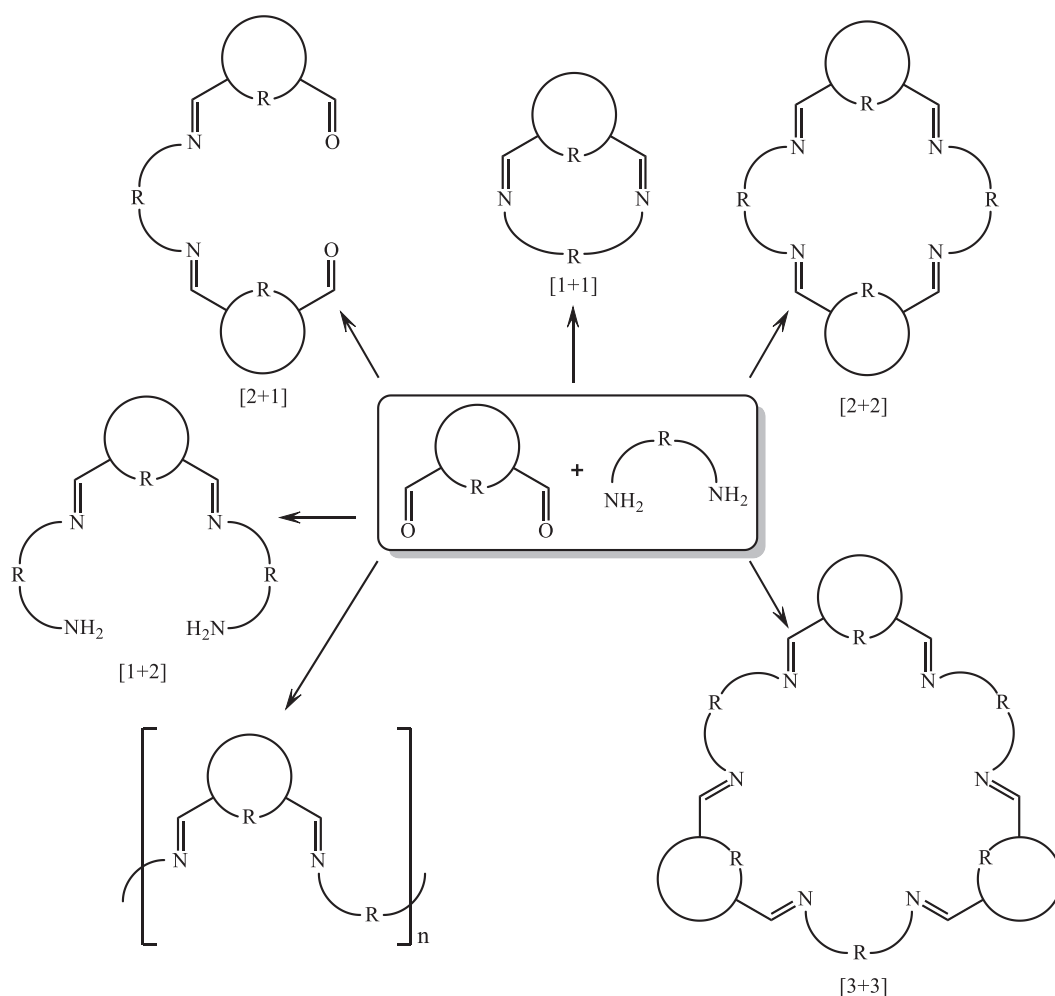
Esquema 1. Mecanismo proposto para a condensação de Schiff. Adaptado da referência 3.

Observando o mecanismo acima apresentado, nota-se que diferentes combinações de grupos substituintes podem se ligar à cadeia principal da imina, o que implica em um número alto de compostos pertencentes a esta classe. Dessa maneira, a partir do design inteligente dos precursores, moléculas com estruturas específicas podem ser confeccionadas, sendo um grande aliado na área de engenharia molecular.

Sob o ponto de vista da química inorgânica, a síntese de bases de Schiff tem objetivos além da obtenção de ligantes imínicos. Através da funcionalização das amins e compostos carbonilados utilizados como reagentes é possível modular as propriedades dos ligantes e complexos explorados. Adicionalmente, a imina resultante da condensação de Schiff pode ainda ser reduzida em condições pouco drásticas de reação gerando amins e poliaminas que

apresentam vantagens como menor susceptibilidade à hidrólise em relação às iminas e maior flexibilidade da estrutura em função da livre rotação das ligações saturadas. Esses grupos NH podem também ser mais facilmente funcionalizados, pois são mais reativos quando comparados às iminas.

Além do que já foi citado, essa abordagem pode levar à formação de ligantes com estruturas bastante complexas e distintas através do controle da estequiometria dos reagentes e das condições de reação, mesmo quando utilizados um mesmo par de diamina e dialdeído, como é exemplificado pelo **Esquema 2**.⁴ Neste exemplo, podemos observar que, teoricamente, através do controle da estequiometria da reação, é possível a obtenção de ligantes cíclicos ([1+1], [2+2], [3+3]), acíclicos ([2+1] e [1+2]) ou poliméricos. Usualmente, a seletividade frente a formação de cada um destes ligantes é feita a partir da abordagem da síntese *template*. Nesta, um centro metálico é utilizado como agente direcionador na reação de condensação. A



Esquema 1. Diferentes ligantes que podem ser obtidos através da condensação de Schiff utilizando-se o mesmo par de um aldeído hipotético e uma diamina hipotética.

partir desta técnica, pode-se utilizar diretamente o metal desejado para obtenção do complexo de interesse em uma reação *one-pot* ou pode-se realizar a condensação na presença de um metal mais lábil, como Mg^{2+} ou Pb^{2+} , em um primeiro momento, para que uma subsequente reação de transmetalção seja realizada com a finalidade de obter o composto de coordenação com o centro metálico de interesse.^{5,6}

Um bom exemplo de como escolhas específicas das aminas e aldeídos pode levar a complexos com estruturas pouco usuais, como também a utilização de diferentes centros metálicos leva a formação de ligantes com diferentes arquiteturas, é o trabalho de Vance e colaboradores⁷. Nele os pesquisadores observaram que, dependendo do íon metálico utilizado na reação *template* de condensação, dois ligantes macrocíclicos, um de 20 e outro de 40 membros, poderiam ser sintetizados. Para a obtenção do primeiro, o qual possui uma estequiometria [1+1], se faz necessária a utilização de Cu^{2+} como agente direcionador, enquanto que, quando usado Ni^{2+} , o segundo ligante, de estequiometria [2+2], é formado, **Figura 1(a) e (b)**. O interessante para o complexo de níquel é seu arranjo espacial na forma de hélice, estruturas conhecidas como metalohelicatos, **Figura 1(c) e (d)**. Esse grupo de compostos de coordenação são especialmente atrativos uma vez que possuem quiralidade associada ao arranjo helicoidal do ligante, podendo ter potencial aplicação em catálise assimétrica, reações enantiosseletivas, construção de sistemas ópticos baseados em cristais líquidos.⁸

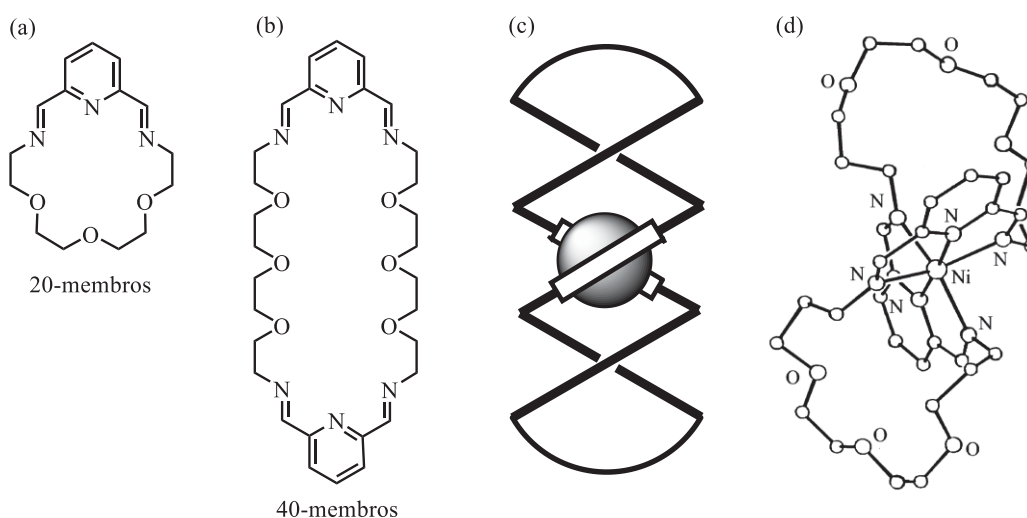
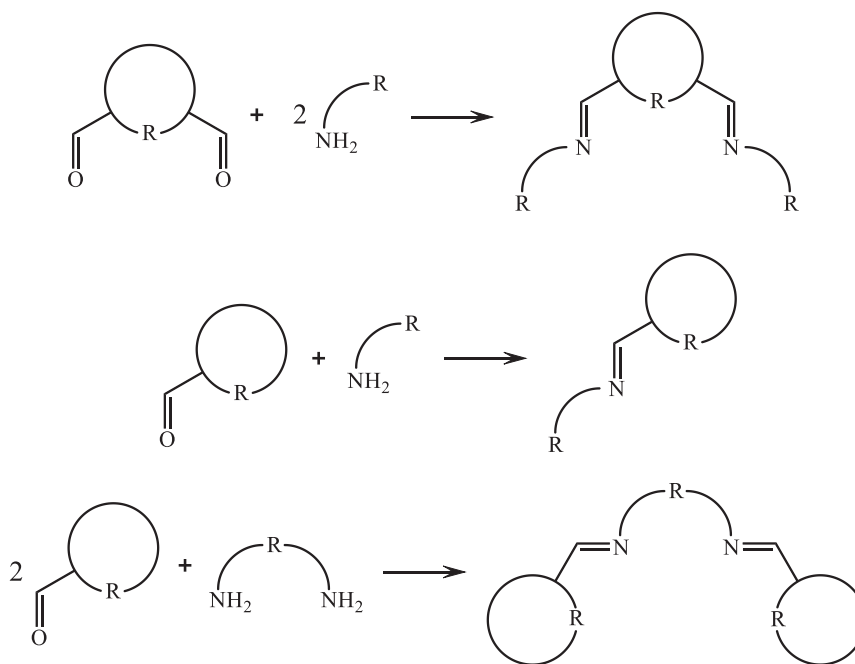


Figura 1. (a) Estrutura dos ligantes macrocíclico com anel de (a) 20 e (b) 40-membros, sintetizado através da condensação de Schiff utilizando a abordagem de síntese *template* e (c) a estrutura helicoidal esperada para os complexos utilizando o ligante de 40-membros. (d) Estrutura cristalina do complexo de níquel sintetizado por Vance e colaboradores utilizando o ligante de 40-membros.

Um outro conjunto de ligantes passíveis de serem sintetizados através da condensação de Schiff são conhecidos como acíclicos (ou aciclos). Nestes, os precursores possuem uma assimetria inerente em sua estrutura, impedindo a formação de produtos cíclicos ou polímeros na etapa de síntese, como pode ser observado a partir do **Esquema 3**.



Esquema 2. Diferentes estruturas acíclicas que podem ser obtidos através da condensação de Schiff utilizando-se diferentes pares de aldeídos, aminas e diaminas hipotéticos.

Novamente, um imenso número de estruturas pode ser obtido a partir do controle das estruturas químicas dos reagentes. Entretanto, a estequiometria da reação passa a ser um fator secundário, sendo um fator limitante se compararmos com a classe dos macrocíclicos. Por outro lado, a simplicidade sintética, aliada a reações com altíssimos rendimentos, originando produtos com alto grau de pureza,⁴ torna estes sistemas de grande interesse principalmente para áreas que visam a obtenção de compostos com aplicações medicinais ou biológicas.

Neste sentido, uma vez que os reagentes utilizados para as condensações podem conter átomos doadores diversos – O, N, S, P, etc. – em sua estrutura, seus produtos podem vir a agir como potenciais agentes mimetizadores de sistemas biológicos. Em decorrência disto, muitos compostos com propriedades interessantes podem ser sintetizados. Dentre eles, destacam-se aqueles portadores de atividade antifúngica, antimicrobiana, antiviral ou bactericida.^{9,10} Além disso, nas últimas décadas foram publicados diversos estudos envolvendo compostos com propriedades medicinais e farmacológicas, com possível utilização no tratamento de doenças como epilepsia¹¹, tuberculose¹² e câncer^{13,14}. Exemplos destes trabalhos envolvem o uso da

4-acetamidobenzaldeído tiossemicarbazona com Cu^{2+} no combate à tuberculose¹² e da salicilaldeidosemicarbazona com vanádio(V), que possuem eficiência na inibição do crescimento de células tumorais¹⁴. Adicionalmente, as bases de Schiff podem ser funcionalizadas através da utilização de precursores que contenham certos grupos em suas cadeias alifáticas e/ou aromáticas, modulando suas propriedades como solubilidade, conjugação eletrônica, propriedades espectroscópicas, reatividade, como também moléculas sinalizadoras específicas podem fazer o reconhecimento de substratos específicos, sendo propriedades bastante desejadas em sistemas de imageamento celular ou *drug delivery*.

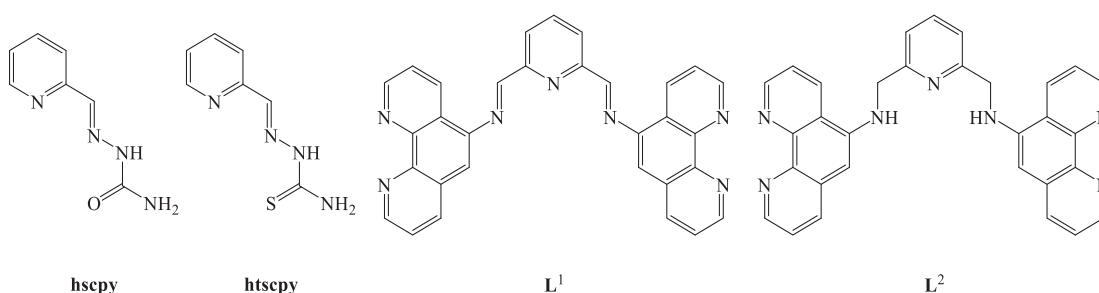
2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar complexos mono e polinucleares, mono e heterometálicos com íon dos blocos d e f utilizando ligantes polidentados com alta capacidade coordenante obtidos através de condensações de Schiff.

2.1.1 Objetivos Específicos

- ❖ Preparar e caracterizar ligantes polidentados demonstrados no **Esquema 4**;



Esquema 4. Estruturas dos ligantes macrocíclicos estudados neste trabalho.

- ❖ Obter complexos mono e polinucleares com a série de ligantes propostos com os íons Cu²⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺;
- ❖ Caracterizar os produtos por diversas técnicas (análise elementar, espectrometria de massa, espectroscopias de absorção no UV-Vis, no infravermelho, Raman ressonante, ressonâncias magnética nuclear e paramagnética eletrônica, difratometria de raios X de monocristal e comportamentos magnético, eletroquímico e espectroeletroquímico);
- ❖ Estudar os sistemas através de cálculos-mecânico quânticos utilizando as abordagens da teoria do funcional da densidade e de átomos em moléculas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os reagentes acetato de sódio anidro (Synth®), ácido acético (Synth®), ácido trifluoroacético 99 % (Vetec®), cloreto de rutênio(III) (Aldrich®), dietilenotriamina (Aldrich®), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBA) (Aldrich®), hexametenotetramina (HMTA) (Merck®), hidrocloreto de semicarbazida (Merck®), nitrato de disprosio(III) hidratado (Aldrich®), nitrato de érbio(III) penta-hidratado (Aldrich®), nitrato de gadolínio(III) hexa-hidratado (Aldrich®), nitrato de itérbio(III) penta-hidratado (Aldrich®), nitrato de térbio(III) penta-hidratado (Aldrich®), p-cresol (Aldrich®), perclorato de sódio anidro (Vetec®) e os solventes *N,N*-dimetilformamida (DMF, Aldrich®), acetonitrila (ACN, Merck®), clorofórmio (Aldrich®), diclorometano (DCM, Aldrich®), dimetilsulfóxido (DMSO, Aldrich®), etanol (EtOH, Vetec®) e metanol (MeOH, Vetec®) foram utilizados sem prévio tratamento. Os solventes deuterados utilizados neste trabalho foram dimetilsulfóxido (DMSO- d_6 , Acros Organics®), clorofórmio ($CDCl_3$, Cambridge Isotope Laboratories, Inc) e água (D_2O , Cambridge Isotope Laboratories, Inc), sendo utilizado como referência nos dois primeiros tetrametilsilano (TMS, Aldrich®) e ácido trimetilsililpropanóico- d_4 (TMSP) no último.

O ácido nítrico fumegante utilizado nas sínteses descritas no Capítulo 4 foi sintetizado no laboratório.

Quando informado, os solventes e reagentes foram tratados seguindo procedimentos relatados na literatura.¹⁵

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

3.2.1 Análise Elementar (CHN)

As análises de CHN foram realizadas em um equipamento modelo Perkin-Elmer CHN 2400, no Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.2.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês Fourier transform infrared spectroscopy)

As análises de FTIR de pó dos materiais estudados foram feitas em um espectrofotômetro Bomem, Hartmann & Braun MB-Serie, com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando suporte de KBr anidro prensada sob pressão de 8 toneladas.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R, utilizando lasers com comprimento de onda de 532 nm e 633 nm, com resolução de $0,02\text{ cm}^{-1}$.

3.2.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando o Hewlett Packard modelo 8452A de varredura rápida, com cela de quartzo com 1 cm de caminho óptico na região de 190 nm a 820 nm. As análises gaussianas foram realizadas com o programa Origin 8.5.

3.2.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região UV-Vis de sólido

Os espectros das amostras sólidas foram obtidos por reflectância difusa em um espectrofotômetro VARIAN Cary 100 de feixe duplo, na região de 190 a 900 nm.

3.2.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR, do inglês nuclear magnetic resonance) de Hidrogênio (^1H -NMR) e Carbono (^{13}C -NMR e DEPT-135)

Os espectros de NMR de ^1H , ^{13}C e DEPT-135 foram obtidos em um espectrofotômetro BRUKER modelo DRX, 200 MHz, utilizando DMSO- d_6 , CDCl_3 ou D_2O como solvente e TMS, para os dois primeiros, ou TMSP, para o último, como referência.

3.2.7 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR, do inglês *eletronic paramagnetic resonance*)

Os espectros de EPR foram obtidos em um espectrômetro Bruker EMX micro, equipado com uma cavidade ressonante TE102 de alto fator de qualidade, utilizando amostras sólidas e soluções congeladas à 77 K utilizando nitrogênio líquido. As amostras foram introduzidas em tubos padrões de EPR de quartzo com 4 mm de diâmetro e os espectros obtidos a baixa temperatura utilizando o suporte de um Dewar de quartzo.

3.2.8 Difratometria de Raios-X (XRD, do inglês *X-ray Diffractometry*) de Monocristal

As análises de XRD de monocristal foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Venture, equipado com um detector Photon 100 CMOS, uma fonte de radiação de Mo-K α e um monocromador de grafite. Os dados foram processados utilizando o programa APEX3¹⁶. As estruturas foram determinadas a partir do método de espaço-duplo no programa SHELXT¹⁷ e refinadas com o método matricial de mínimos quadrados, F²'s, no SHELXL¹⁸. Os fatores de espalhamento para átomos neutros foram retirados da referência 19 e os programas SHELXT e SHELXL foram usados através do software WinGX²⁰.

3.2.9 Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray (ESI-HRMS, do inglês *electrospray ionization high-resolution mass spectrometry*)

As análises de ESI-HRMS foram realizadas em um MICROTOF – Bruker Daltonics, equipado com fonte de eletrospray do tipo ionização ortogonal, no Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.2.10 Voltametria Cíclica (VC)

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat. Foram utilizados eletrodos de platina como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl/KCl 3,5 mol L⁻¹ como referência. O potencial do referência foi medido em relação à referência interna [Fe^{II/III}(C₅H₅)₂]^{0/1+} (0,400 V versus EPH)²¹, contendo TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito suporte, usando ACN como solvente.

3.2.11 Espectroeletróquímica no UV-Vis

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat acoplado ao espectrômetro Hewlett Packard modelo 8452A. Foi utilizado uma cela de quartzo de camada delgada com 0,1 cm de caminho óptico contendo três eletrodos: um "minigrad" de platina como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl/KCl 3,5 mol L⁻¹ como referência. Os complexos foram dissolvidos em acetonitrila contendo TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito suporte. Os espectros eletrônicos foram registrados após a aplicação de potenciais por 30 s.

3.2.12 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização foram conduzidas utilizando amostras microcristalinas na forma de pastilhas usando um magnetômetro Quantum Design MPMS SQUID equipado com um magneto de 5 T. As medidas foram realizadas em colaboração com o Instituto de química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e o Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale da Università di Pisa.

3.2.13 Susceptometria de Corrente Alternada (AC, do inglês alternate current)

As amostras usadas para os ensaios de magnéticos em AC consistiram de uma pastilha feita com o pó microcristalino do material a ser estudado. As medidas de susceptibilidade magnética AC foram realizadas em um Quantum Design PPMS, trabalhando na janela de 10 a 10000 Hz, aplicando-se um campo magnético estático de 0,00, 0,10 e 0,15 T. Os dados magnéticos obtidos foram corrigidos utilizando as constantes de Pascal para as contribuições do suporte da amostra e as contribuições diamagnéticas desta. Os dados de susceptibilidade foram analisados dentro do modelo estendido de Debye, no qual o máximo do componente fora de fase χ_M'' da susceptibilidade do complexo é observada quando o tempo de relaxação τ é igual a $(2\pi\nu)^{-1}$.

3.2.14 Otimização de Geometria

A otimização de geometria das moléculas estudadas foi realizada no programa ORCA 4.0.1²². Para a etapa de otimização, foram utilizados o conjunto de funções de base Def2-TZVP(-f)²³ e como conjunto auxiliar o Def2/J²⁴. O funcional empregado foi o BP86. Para um aumento na velocidade do cálculo foi utilizada a aproximação RI-J²⁵.

Todas as geometrias obtidas foram confirmadas como mínimos na superfície de energia potencial (PES) através de cálculos numéricos de frequência, nos quais não foram constadas frequências imaginárias de vibração. Estes cálculos foram realizados com os mesmos parâmetros utilizados na etapa de otimização da geometria, pelo ex-aluno do grupo Tiago Leyser da Costa Gouveia.

3.2.15 Orbitais Naturais de Ligação (NBOs)

Os cálculos de NBOs foram realizados utilizando o programa GenNBO 6.0, o qual possui interface com o programa ORCA 4.0.1. Desta maneira, o cálculo foi feito a partir das estruturas geometricamente otimizadas, utilizando o funcional PBE0 e o conjunto de funções de base Def2-TZVP e Def2/J, utilizando a técnica de resolução da identidade (RIJCOSX)²⁵. Esses cálculos foram realizados pelo ex-aluno do grupo Tiago Leyser da Costa Gouveia.

3.2.16 Cálculos das Constantes de Acoplamento Magnético (J)

As constantes J foram calculadas usando o software ORCA 4.0.1 através das estruturas otimizadas e dos dados cristalográficos obtidos através de XRD de monocristal, utilizando a abordagem da teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*) com *broken symmetry*²⁶ com funcionais híbridos PBE0^{27,28} e B3LYP²⁹⁻³², o funcional híbrido meta-GGA TPSSH³³ com o mesmo conjunto base tripo- ζ usado nas otimizações de geometria. Adicionalmente, a abordagem de RI-J juntamente com a aproximação de cadeia-de-esferas (COSX, do inglês *chain-of-spheres*)²⁵ foram utilizadas para reduzir o tempo computacional dos cálculos. As superfícies dos orbitais magnéticos foram feitas utilizando o software Chemcraft³⁴. Esses cálculos foram realizados pelo ex-aluno do grupo Tiago Leyser da Costa Gouveia.

3.2.17 Cálculos utilizando a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM, do inglês *quantum theory of atoms in molecules*)

Os cálculos quânticos foram realizados com o auxílio do pacote de programas do Gaussian09³⁵. Energias de interação foram obtidas a partir cálculos “*single point*” com nível de teoria ω B97XD/cc-pVDZ utilizando as geometrias determinadas através da técnica de XRD de monocristal. Para o átomo de cobre foi utilizado o conjunto de base cc-pVDZ-PP, com potencial efetivo nuclear (ECP, do inglês *effective core potential*), como forma de levar em consideração efeitos relativísticos. A estrutura dos complexos com os metais da primeira série de transição foram simuladas considerando os complexos de spin alto, em concordância com resultados

experimentais previamente publicados.^{36,37} O método de equilíbrio de Boys e Bernardi³⁸ foi utilizado para minimizar os erros de sobreposição de conjuntos de base (BSSE, do inglês *basis set superposition errors*). Os códigos de simetria para todas as geometrias de input estão mostrados no padrão internacional SI. As áreas de contato entre moléculas foram determinadas com o Voronoi-Dirichlet Polyhedron (VDP) implementado no software ToposPro³⁹. As análises de QTAIM foram realizadas através da utilização do software AIMAll⁴⁰. As funções de onda foram geradas com um nível de teoria ω B97XD/cc-pVDZ e submetidas como input para as análises de QTAIM. Esses cálculos foram realizados pelos Professores colaboradores Manfredo Hörner e Marcos Antonio Pinto Martins da Universidade Federal de Santa Maria.

CAPÍTULO 1

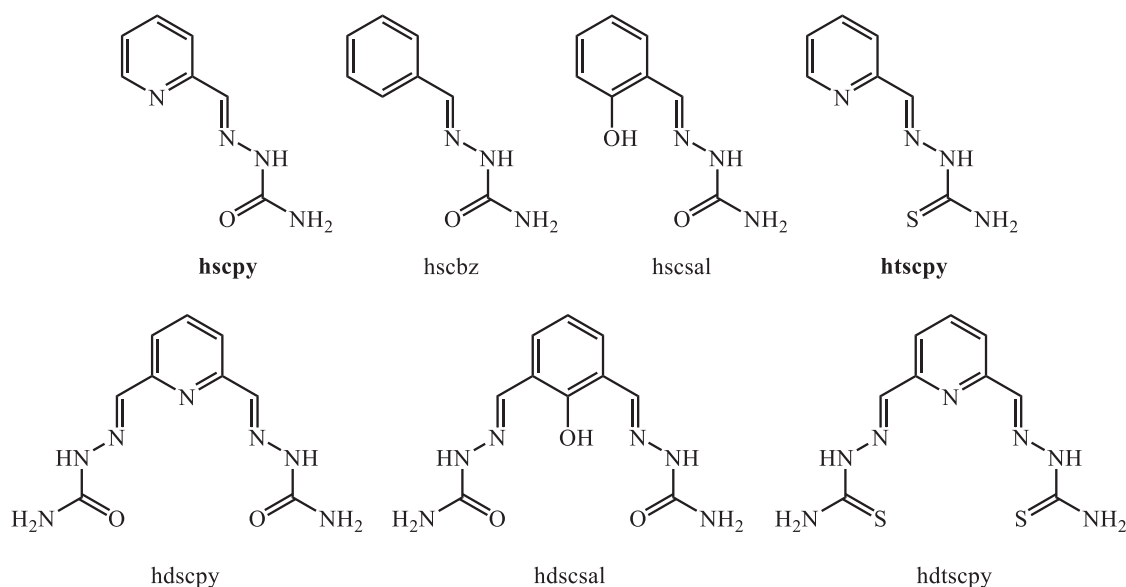
Complexos Mono e Binucleares de Cobre(II) com
Semicarbazonas: Correlação Magnetoestrutural e
Cálculos Mecânico Quânticos

4 INTRODUÇÃO

4.1 LIGANTES DO TIPO SEMICARBAZONAS

Dentro do grande grupo de compostos acíclicos está a classe das semicarbazonas e tiosemicarbazonas. Estas são sintetizadas a partir de hidrocloreto de semicarbazida, ou tiosemicarbazida, respectivamente, e constituem uma importante classe de ligantes tridentados *N,N,O*- e *N,N,S*- doadores. Uma importante característica desses ligantes é a grande variedade de funções orgânicas e átomos doadores encontrados em suas estruturas, tornando-os versáteis do ponto de vista da química de coordenação, visto os vários modos possíveis que estas moléculas podem se coordenar a íons metálicos.

A utilização de compostos monocarbonílicos leva a formação de ligantes simples, enquanto a condensação com dicarbonílicos pode levar à formação de acíclicos, como exemplificado no **Esquema 5**. Temos interesse em ligantes derivados da semicarbazida, especificamente aqueles obtidos a partir de aldeídos aromáticos, como a semicarbazona-2-formilpiridina (**hscpy**) e tiosemicarbazona-2-formilpiridina (**htscpy**).



Esquema 3. Diferentes estruturas acíclicas que podem ser obtidas através da condensação de Schiff utilizando-se diferentes pares de aldeídos e a semi- ou tiosemicarbazona.

4.2 SEMICARBAZONAS E SEUS COMPLEXOS

Como citado, as semicarbazonas são ligantes inseridos na classe das bases de Schiff, mais precisamente obtidos através da reação entre um composto carbonílico e uma semicarbazida. Neste trabalho foram utilizados os ligantes **hscpy** e **htscpy** devido sua semelhança estrutural, sendo possível a realização de estudos comparativos entre complexos obtidos a partir destes.

Quando feita uma busca no portal *Web of Science* utilizando a palavra-chave “thiosemicarbazone”, foram indexados um total de 5198 artigos entre os anos de 1945 e 2019 nesta base. A **Figura 2** traz a distribuição de publicações por ano entre as décadas de 1990 e 2020. É possível observar um aumento no número de publicações a partir do início de século XXI, atingindo um platô em 2008, com uma média de 250 artigos publicados e indexados anualmente. É importante ressaltar que o fator h desse conjunto de publicações é de 114. Literalmente, esse número nos informa que 114 artigos possuíram pelo menos 114 citações cada. Em outras palavras, esse fator mede o impacto ou visibilidade das publicações, sendo 114 um alto valor no cenário acadêmico atual. Dessa forma, a alta visibilidade dessa classe de compostos é uma motivação para um estudo mais aprofundados com a **htscpy** e a **hscpy** do ponto de vista da química de coordenação.

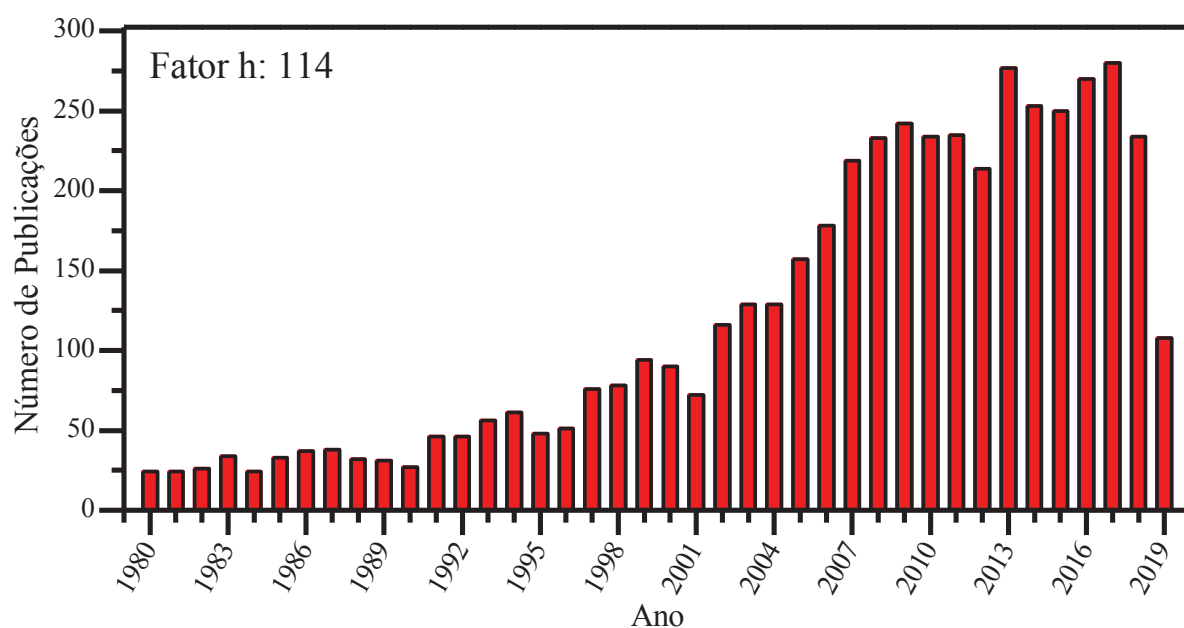
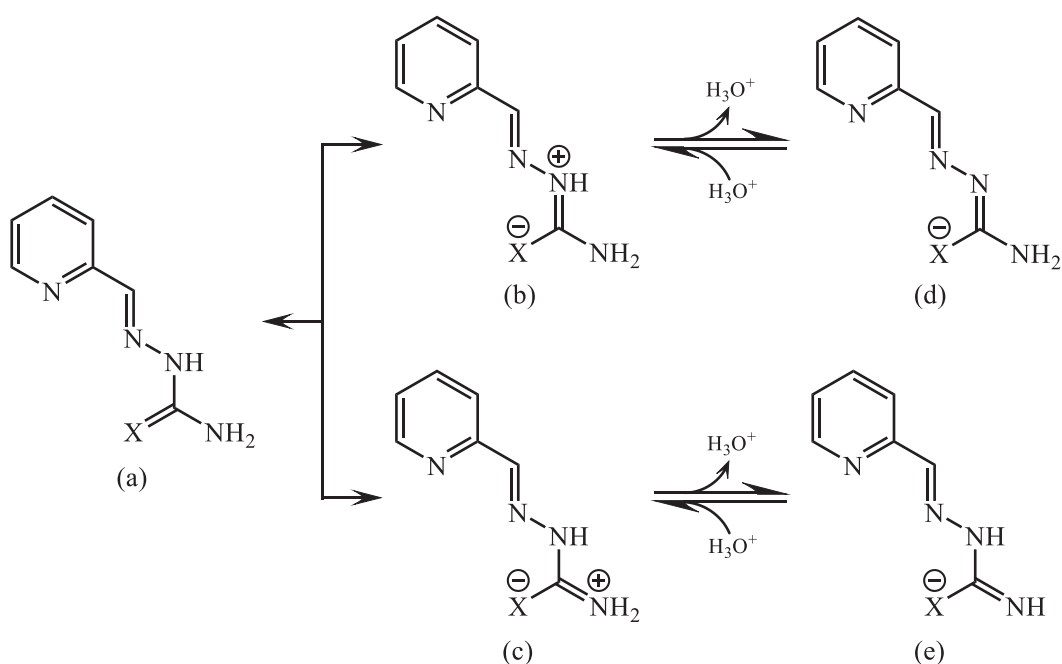


Figura 2. Número de artigos publicados por ano com a palavra chave “thiosemicarbazone” entre os anos de 1980 a 2019. Consulta realizada utilizando a plataforma Web of Science.

Uma propriedade bastante característica para estes ligantes é a presença de um equilíbrio tautomérico e ácido-base em solução, ilustrado no **Esquema 6**. Em sua forma protonada, **Esquema 6(a)**, os ligantes **hscpy** e **htscpy** apresentam um equilíbrio entre três formas neutras, **Esquema 6(a)**, **(b)** e **(c)**. Quando alterado o pH para condições mais básicas, ocorre a formação de duas formas desprotonadas, **Esquema 6(d)** e **(e)**. Esse fenômeno é interessante no sentido de que permite ampliar a variedade de complexos sintetizados através de ajustes de pH, novamente ressaltando a versatilidade destes ligantes.

Dentre os compostos discutidos anteriormente, o ligante **hscpy** foi recentemente investigado por nosso grupo de pesquisa por Garbelini e colaboradores⁴¹. Além do próprio ligante, foram caracterizados complexos de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , num total de nove compostos inéditos.

Uma propriedade destacou-se comum à maioria dos compostos sintetizados: a versatilidade estrutural do ligante. Observou-se a formação de complexos mononucleares isomorfos estáveis com íons hexacoordenados do tipo $[\text{M}^{\text{II}}(\text{hscpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ com diversos metais da primeira série de transição – Mn^{II} , Fe^{II} , Ni^{II} e Cu^{II} , além de Co^{II} e Zn^{II} , anteriormente relatados na literatura. Os comprimentos e ângulos de ligação variáveis nas estruturas obtidas evidenciaram a adaptabilidade do ligante ao tamanho dos metais e a seus números de coordenação. Como forma de exemplificar isto, a **Figura 3** traz uma série de quatro complexos de Cu^{2+} com **hscpy**.



Esquema 4. Representação dos equilíbrios tautomérico e ácido-base dos ligantes **hscpy** (X = O) e **htscpy** (X = S).

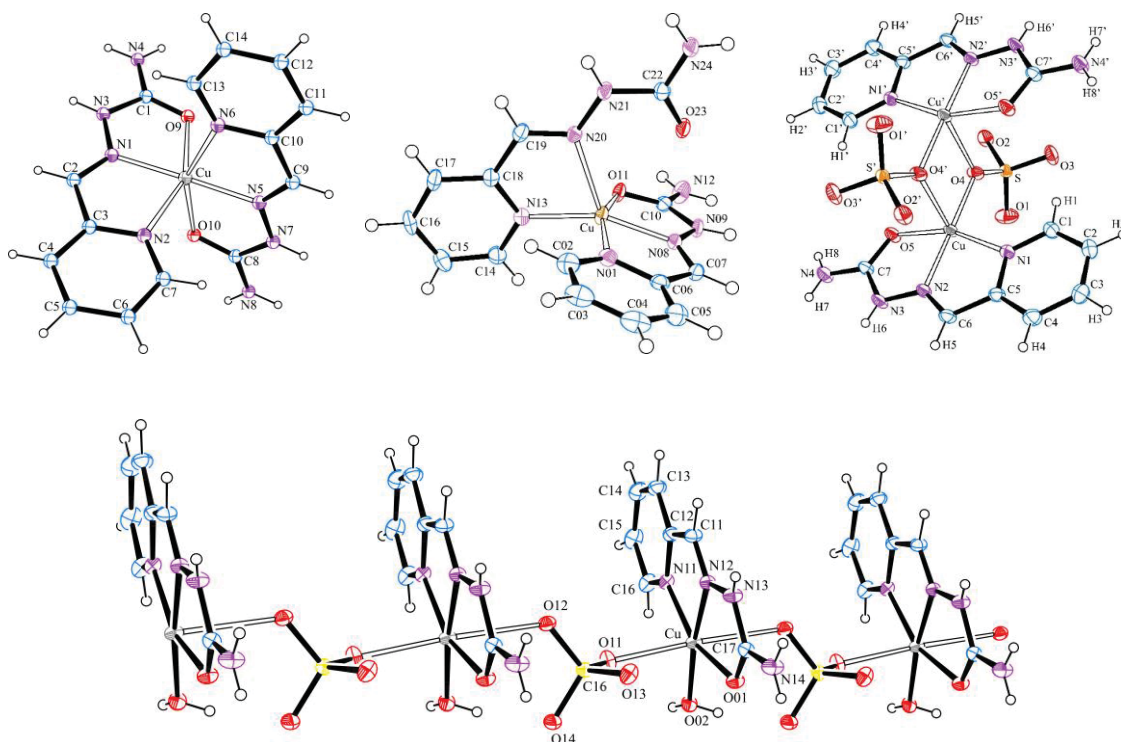


Figura 3. Exemplificação da versatilidade do ligante **hscpy**, onde complexos de diferentes estruturas e nuclearidades puderam ser obtidos para o mesmo íon metálico Cu^{2+} .

A formação de duas estruturas distintas para um mesmo íon metálico (Fe^{II} e Cu^{II}) serviu também como evidência da versatilidade do ligante **hscpy**. Para ambos os metais, foram observadas geometrias totalmente diferenciadas para os centros metálicos e a conversão de uma estrutura em outra apenas a partir da dissolução mostra que a barreira energética para a interconversão entre essas espécies é muito baixa. Outro fator que indica que haja um dinamismo estrutural nestes complexos é o efeito de Jahn-Teller dinâmico observado para o polímero $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hscpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-SO}_4)\}_n]$. A combinação entre o alongamento tetragonal do polímero em solução e os modos de vibração envolvendo o centro metálico é efetiva principalmente devido à flexibilidade do ligante **hscpy**, permitindo o alongamento em todas as direções. Uma maior rigidez ou menor flexibilidade foi observada no estado sólido por causa das tensões de empacotamento cristalino para os diversos complexos descritos. Esses resultados mostram como o ligante **hscpy** é muito interessante e único, pois exhibe diferentes modos de coordenação, flexibilidade e um caráter semi-lábil.^{42,43}

Outro exemplo dessa versatilidade estrutural dos ligantes **hscpy** e **htscpy**, como também exemplificar o equilíbrio existente entre as formas protonada e desprotonada destes ligantes, é o trabalho de Lobana e colaboradores⁴³. Neste, complexos trinucleares, heterobimetálicos, de rutênio e cobre foram obtidos utilizando o ligante **htscpy** em sua forma desprotonada,

Esquema 6(c), como ponte fazendo a ligação entre os centros metálicos, como ilustrado na **Figura 4**. Neste caso, é possível observar um modo de coordenação menos comum ao **htscpy**, onde sua mordida tridentada é feita a partir dos nitrogênios da piridina, da imina e da tioamida, N1a-b, N2a-b e N4a-b, respectivamente, ao mesmo tempo que ele se liga ao rutênio a partir do nitrogênio N3a-b e o enxofre S1-2.

Gil-García e colaboradores^{44,45} também publicaram trabalhos explorando os diferentes modos de coordenação do ligante **htscpy**, fazendo uma correlação entre estrutura molecular e propriedades magnéticas dos complexos obtidos. Esses pesquisadores descreveram quatro complexos, três binucleares, de estruturas distintas, e um polimérico, todos com modos de coordenação não usuais para o ligante. Duas características em comum entre todas as estruturas podem ser observadas. A primeira é a geometria de coordenação dos centros metálicos de cobre, todos possuem números de coordenação igual a cinco na forma de pirâmides de base quadrada distorcidas. A segunda, os ligantes para os quatro compostos se apresentaram na forma desprotonada do **htscpy**, como apresentado no **Esquema 6(d)**. Além da caracterização estrutural dos complexos, os pesquisadores também avaliaram a comunicação magnética existente entre os núcleos de cobre. Dentre os quatro, apenas o complexo (b) da **Figura 5** apresentou acoplamento ferromagnético entre os núcleos de Cu^{2+} , enquanto que, para o restante, foi observado um acoplamento do tipo antiferromagnético.

Posto isso, inicialmente objetivou-se o estudo mais aprofundado de sistemas trabalhados pelo grupo, dando-se enfoque nas estruturas dimérica com o intuito de investigar suas propriedades magnéticas, adicionalmente fazendo uma correlação teórico-experimental. Tendo isso em vista, o complexo binuclear $[\{\text{Cu}(\text{hscpy})(\text{SO}_4)\}_2]$ chamou nossa atenção visto a possibilidade do serem realizados estudos comparativos entre este complexo e o análogo, isomorfo, $[\{\text{Cu}(\text{htscpy})(\text{SO}_4)\}_2]$ previamente publicado na literatura. Outros sistemas interessantes do ponto de vista conceitual, com potencial de aprofundamento teórico, são os complexos mononucleares de cobre $[\text{Cu}(N,N',O\text{-hscpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Cu}(N,N'\text{-hscpy})$

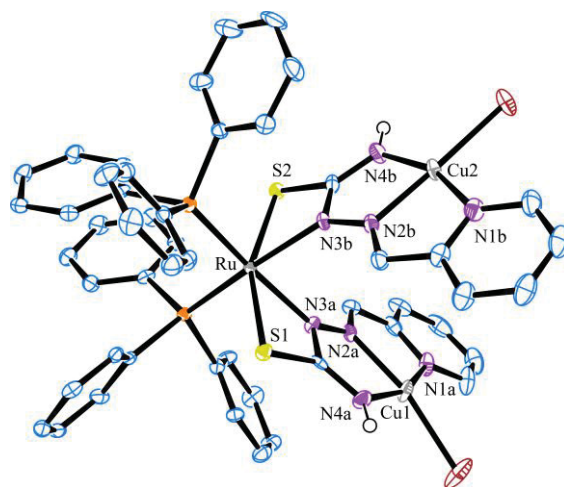


Figura 4. Projeção ORTEP para o complexo $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-htscpy})_2\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2]$. Hidrogênios dos anéis aromáticos e da amida foram omitidos por motivos de clareza. Elipsoides desenhados com 50 % de probabilidade. Estrutura retirada da referência 43.

(*N,N',O-hscpy*)](ClO₄)₂. Neste caso, estudos sobre o ambiente de coordenação destes complexos poderiam ser utilizados para entender como este afeta a estabilidade relativa dos complexos, o que possivelmente nos ajudaria a entender melhor o comportamento do ligante *hscpy* e os motivos por trás de sua versatilidade.

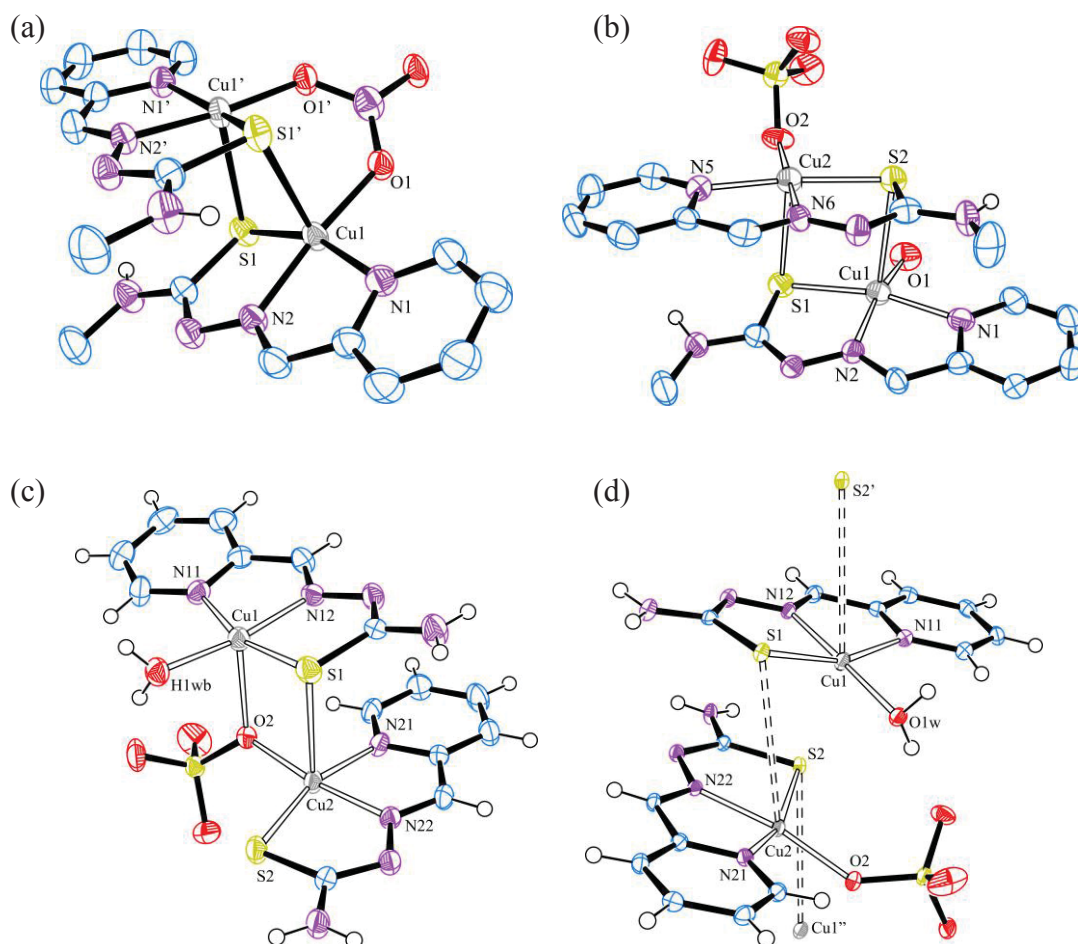


Figura 5. Projeção ORTEP de uma série de complexos de cobre com diferentes estruturas. (a) [$\{\text{Cu}(\text{L}')\}_2(\mu\text{-NO}_3)\}^+$, (b) [$\{\text{Cu}(\mu\text{-L}')(\text{OH}_2)\}\{\text{Cu}(\mu\text{-L}')(\text{SO}_4)\}$], (c) [$\{\text{Cu}_2(\mu\text{-L})(\text{OH}_2)\}\{\text{Cu}(\text{L})\}(\mu\text{-SO}_4)\}$], (d) [$\{\{\text{Cu}(\mu\text{-L})(\text{OH}_2)\}\{\text{Cu}(\mu\text{-L})(\text{SO}_4)\}\}_n$], onde L' = metiltiossemicarbazona e L = tiossemicarbazona, ambas em suas formas desprotonadas. (a-b) Hidrogênios dos anéis aromáticos foram omitidos por motivos de clareza. Elipsóides desenhados com 50 % de probabilidade. Figuras adaptadas das referências 44 e 45.

4.3 MAGNETISMO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

Metais de transição, juntamente com os elementos da série dos lantanídeos, têm a capacidade de dar origem a espécies paramagnéticas estáveis, ou seja, que possuem elétrons desemparelhados. Uma propriedade apresentada por estes materiais, decorrente desta não compensação eletrônica, ficou conhecida como magnetismo. Historicamente, esta área de

concentração tinha como foco o estudo de fenômenos de repulsão e atração resultantes da interação entre materiais denominados ferromagnéticos e/ou campos magnéticos gerados através de corrente elétrica. Atualmente, o estudo do magnetismo tem um sentido mais amplo, visando a compreensão mais aprofundada da estrutura eletrônica das entidades que dão origem ao fenômeno do magnetismo, sempre traçando uma correção direta entre características estruturais e configuração eletrônica.⁴⁶⁻⁴⁸

Tendo isso em mente, complexos binucleares de Cu^{2+} foram amplamente utilizados por cientistas no desbravamento do comportamento magnético de compostos de coordenação durante o século XX.⁴⁹⁻⁵² Estes foram intensivamente estudados visto que o cobre, em seu estado de oxidação $2+$, possui em sua camada de valência nove elétrons preenchendo seus orbitais $3d$, resultando em apenas um elétron desemparelhado, de forma que interações magnéticas entre dois íons Cu^{2+} seria um dos cenários mais simples possíveis. Adicionalmente aliando-se isso, cobre é um metal abundante e seus compostos de coordenação são estáveis em condições ambiente e de fácil preparação e manuseio. Neste cenário, Bleaney e Bowers⁵³, através de estudos de EPR do complexo acetato de Cu^{2+} , $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{COO})_2\}_2]$, o qual era considerado mononuclear até então, foram os primeiros a mostrar, em 1941, que este complexo tinha uma estrutura dimérica onde há comunicação entre os núcleos de cobre, propondo, também, uma equação matemática que descrevesse essa interação de troca magnética entre os dois centros metálicos.

Nesse contexto, as interações de troca magnética entre espécies paramagnéticas podem se dar de diferentes maneiras. Os sistemas de spin podem interagir de forma a se alinharem paralelamente entre si, **Figura 6(a)**, dando origem a um estado fundamental com uma multiplicidade de spin igual à soma dos valores individuais das espécies. Neste caso, essa interação é chamada de ferromagnética. Caso contrário, se o alinhamento preferencial for antiparalelo, **Figura 6(b)**, o estado fundamental da espécie terá momento angular de spin total igual zero, sendo caracterizado como um acoplamento do tipo antiferromagnético. Já o

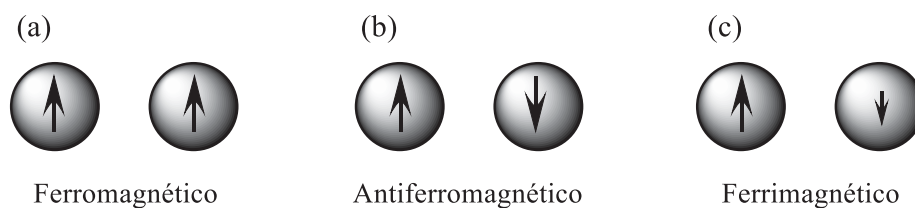


Figura 6. Esquematização dos acoplamentos (a) ferromagnético, (b) antiferromagnético e (c) ferrimagnético entre dois sistemas de spin.

fenômeno de ferrimagnetismo ocorre quando duas espécies paramagnéticas com valores de S diferentes possuem interação de troca antiferromagnética. Neste caso, não existe o completo cancelamento entre os momentos magnéticos de spin, **Figura 6(c)**, resultando em um estado fundamental com valor de S diferente de zero, menor que o valor de S para as espécies isoladas.⁴⁶⁻⁴⁸

Uma forma de estudarmos essas interações entre espécies paramagnéticas é fazendo-se ensaios utilizando técnicas de corrente contínua (DC, do inglês *direct current*). Nesses experimentos, os materiais de interesse são submetidos a campos magnéticos estáticos de diferentes intensidades, em diferentes temperaturas. Quando um composto paramagnético é submetido a um campo magnético externo (H), este sofre o processo de magnetização (M), o qual é resultado do alinhamento dos momentos magnéticos dos spins eletrônicos e advindas do momento angular orbital do sistema paralelamente à direção do campo magnético. A intensidade com que um material é magnetizado frente a aplicação desse campo é dado o nome de susceptibilidade magnética, a qual pode ser expressa pela **Equação (1)**.

$$\chi_M = \frac{M}{H} \quad (1)$$

Neste caso, χ_M é a susceptibilidade magnética molar da espécie e é expressa em unidades de emu mol^{-1} . Avaliando-se a resposta de χ_M versus a temperatura é possível extrair informações como o número de elétrons desemparelhados, a existência de interações intermoleculares e o tipo de acoplamento magnético em sistemas com mais de um sistema de spins. Para os fins desse trabalho, este último é o tópico principal de interesse. Para tanto, o gráfico do produto $\chi_M T$ em função da temperatura é uma ferramenta muito útil e prática nesse sentido. Como pode ser visto na **Figura 7**, dependendo do perfil da curva, informações quanto ao acoplamento magnético predominante do sistema podem ser extraídas. Além disso, pode ser feito o ajuste dessas curvas para a obtenção do parâmetro chamado de constante de troca magnética (J). J é dada geralmente na unidade de cm^{-1} e está relacionada

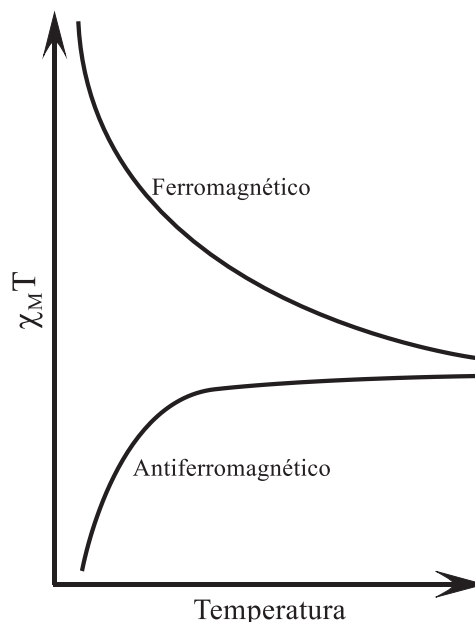


Figura 7. Gráfico esquematizando os dois tipos mais comuns de interação magnética, exemplificando a diferença do perfil da curva $\chi_M T$ versus T para cada situação.

com a amplitude de separação energética entre estados com diferentes valores de S , como também é responsável pelo ordenamento relativo entre esses. Praticamente, caso o hamiltoniano de spin seja convencionado como mostrado na **Equação (2)**, valores negativos de J refletem um acoplamento do tipo antiferromagnético, indicando que o estado fundamental do sistema consiste em um estado com o menor momento magnético de spin eletrônico.

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2)$$

Tendo em vista trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa com complexos binucleares de cobre utilizando o ligante **hscpy**, foi proposto um estudo mais aprofundado, em caráter comparativo, das propriedades magnéticas de dois complexos análogos, porém com átomos doadores distintos. O primeiro contém o ligante N,O-doador **hscpy**, $[\{\text{Cu}(\text{hscpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$; e o segundo, é um complexo isomorfo utilizando o ligante N,S-doador **htscpy**, $[\{\text{Cu}(\text{htscpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$. Nestes, os centros metálicos de cobre são conectados a partir de duas pontes $\mu\text{-O}$, através de um oxigênio de cada um dos íons sulfato, como apresentado no **Esquema 8**. Observou-se, também, que o controle das condições reacionais leva à obtenção de complexos mononucleares de Cu^{2+} contendo o ligante **hscpy** com números de coordenação distintos. Nesse cenário, surgiu o interesse de um entendimento mais aprofundado sobre a energética de formação dos compostos, de forma que os resultados obtidos desta análise poderiam nortear pesquisas futuras do grupo. Para atingir este objetivo, fizemos o uso de cálculos QTAIM.

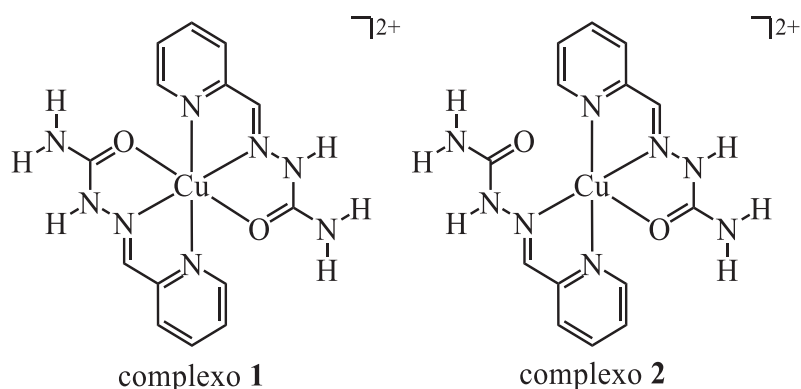
5 OBJETIVOS DESTA ETAPA

5.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudar através da técnica de XRD de monocristal e cálculos mecânico quânticos o efeito do ambiente de coordenação nos complexos mononucleares $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})(\text{N},\text{N}'-\text{htscpy})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**). Sintetizar e caracterizar os complexos binucleares isomorfos $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})(\mu-\text{SO}_4)\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) e $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{S}-\text{htscpy})(\mu-\text{SO}_4)\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**), comparando suas propriedades magnéticas e diferenças estruturais.

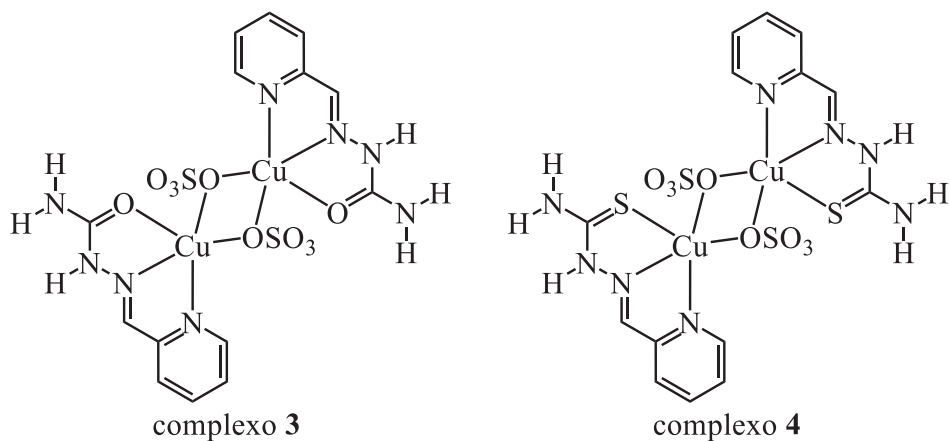
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Obter amostras monocristalinas dos complexos **1** e **2**, **Esquema 7**, para determinação de parâmetros estruturais através da técnica de XRD de monocristal;



Esquema 7. Esquematização dos complexos **1** e **2**.

- ❖ Realizar cálculos mecânico quânticos utilizando a abordagem da QTAIM como forma de entender os efeitos das esferas de coordenação nas estruturas cristalinas;
- ❖ Preparar os complexos **3** e **4**, demonstrados no **Esquema 8**;



Esquema 8. Esquematização dos complexos **3** e **4**.

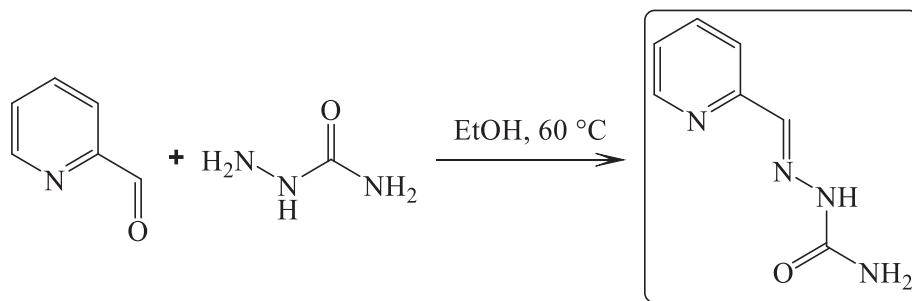
- ❖ Avaliar e comparar propriedades magnéticas dos compostos **3** e **4**, relacionando estas com seus parâmetros estruturais;
- ❖ Executar cálculos mecânico quânticos de DFT utilizando a abordagem de *broken symmetry* para elucidar a natureza do comportamento magnético.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 SÍNTESE DO LIGANTE **hscpy**

Síntese adaptada do procedimento descrito por Kanoongoe colaboradores⁵⁴.

Inicialmente, 3,445 g de acetato de sódio anidro (42 mmol) foram dissolvidos em 10 mL de água quente. A este sistema foram adicionados 4,175 g (55 mmol) de hidrocloreto de semicarbazida. Após a dissolução dos sólidos, foi acrescentada uma solução de 4,0 mL (42 mmol) de 2-formilpiridina em 10 mL de etanol, resultando em uma solução de coloração amarelo claro. Esta solução foi mantida sob aquecimento e agitação à temperatura de aproximadamente 60 °C até ser evidenciada a precipitação de um sólido branco. O sistema então foi deixado no freezer por uma noite e, em seguida, o sólido foi filtrado, lavado primeiramente com água e, posteriormente, com etanol gelado. Ao final deste procedimento, 3,920 g (rendimento: 42,94 %) de um sólido branco foi obtido. A recristalização deste em etanol foi efetuada como purificação adicional, resultando em 1,992 g (rendimento: 50,82 %) de um sólido branco microcristalino.



Esquema 9. Síntese do ligante **hscpy**.

6.2 SÍNTESE DO COMPLEXO **1**

Síntese adaptada do método descrito por Garbelini e colaboradores⁴¹. Em um balão de fundo redondo, 1,000 g (6,1 mmol) do ligante **hscpy** foi dissolvido em 40 mL de etanol em ebulição. Em seguida, uma solução de perclorato de Cu²⁺ (1,149 g, 3,1 mmol, em um mínimo de etanol) foi adicionada, havendo a precipitação de um sólido verde-claro. Imediatamente após a precipitação, o sólido foi filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo. Rendimento: 58 % (1,062 g). Cristais adequados para análise de XRD de monocristal puderam ser obtidos por saturação de uma solução metanólica do complexo com vapores de éter etílico.

6.3 SÍNTESE DO COMPLEXO 2

Síntese adaptada do método descrito por Garbelini e colaboradores⁴¹. Em um balão de fundo redondo, 1,000 g (6,1 mmol) do ligante **hscpy** foi dissolvido em 35 mL de etanol em ebulição. Foram adicionados então 1,149 g (3,1 mmol) de perclorato de Cu^{2+} , levando a coloração da solução adquirir cor verde e a precipitação de um sólido verde claro, identificado como sendo complexo **1**. O sistema foi mantido em refluxo por 30 minutos. Após esse tempo, foi adicionado 0,5 mL de ácido perclórico 70%, e o sistema foi mantido sob refluxo por mais duas horas, havendo o escurecimento da cor verde do sólido e da solução. O sólido foi filtrado, lavado com etanol anidro e seco sob vácuo. Rendimento: 39 % (0,714 g). Cristais adequados para medidas de XRD de monocristal foram obtidos a partir da lenta evaporação da solução-mãe.

6.4 SÍNTESE DO COMPLEXO 3

Síntese adaptada do método descrito por Garbelini e colaboradores⁴¹. 1,000 g (6,10 mmol) de **hscpy** foi dissolvido em 40 mL de H_2O a quente e, a esta solução, 0,500 g (3,10 mmol) de CuSO_4 dissolvidos em 5 mL de água foi adicionado. Após o sistema resfriar, um sólido verde claro foi separado, o qual foi determinado como sendo o complexo mononuclear $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2]\text{SO}_4$ através da técnica de XRD de monocristal. Parte deste sólido (200 mg) foi então redissolvido em 10 mL água e o sistema foi levado a saturação por vapores de EtOH, dando origem a três produtos cristalinos. Com o auxílio de um microscópio e agulha, os cristais na forma de paralelepípedos azulados, correspondentes ao complexo binuclear de interesse, foram separados mecanicamente.

6.5 SÍNTESE DO COMPLEXO 4

A uma solução de 0,250 g (1,000 mmol) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 30 mL de H_2O , 0,180 g de **htscpy** foi adicionado diretamente ao sistema. O pH da reação então foi ajustado para ≈ 2 com uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e essa foi mantida sob agitação durante 2 h. O sólido verde escuro obtido foi separado por filtração, lavado com acetona e seco sob vácuo. Rendimento: 64% (0,414 g). Cristais suscetíveis à análise de XRD de monocristal foram obtidos através da saturação de uma solução aquosa do complexo por vapores de EtOH.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO LIGANTE **hscpy**

Como forma inicial de caracterização do ligante **hscpy**, este foi submetido à análise de ^1H -NMR, em DMSO- d_6 . Em seu espectro, **Figura 8**, é possível observar sete sinais, dentre eles quatro possuem multiplicidade duplo-duplo-dublete, 7,43, 7,91, 8,27 e 8,64 ppm, todos com área relativas próximas a unidade, enquanto que três se apresentam como singletos, um em 10,62 ppm, o qual teve sua área de integração assumida igual a 1, o segundo em 8,00 ppm, com área próxima a um, e o terceiro em 6,75 ppm, com área de aproximadamente dois.

Inicialmente, o sinal em 10,62 ppm foi atribuído ao hidrogênio na posição 8, levando em consideração sua multiplicidade e deslocamento químico, o qual é condizente com hidrogênios de azometinas. Para o sinal em 6,75 ppm, sua área relativa e multiplicidade fazem com que a sua atribuição aos hidrogênios da posição 10 seja inequívoca. Como consequência, o sinal em 8,00 ppm é atribuído ao hidrogênio da posição 6.

Para os quatro sinais restantes, a atribuição é um pouco mais complexa. Entretanto, uma vez atribuído o sinal em 8,64 ppm ao hidrogênio da posição 1, tendo em vista que o hidrogênio nesta posição possui uma maior proximidade ao heteroátomo de maior eletronegatividade do anel piridínico e, portanto, deve possuir o maior deslocamento químico por sofrer uma menor blindagem eletrônica, os demais sinais podem ser atribuídos utilizando argumentos acerca de suas constantes de acoplamento e a lei da reciprocidade do acoplamento.

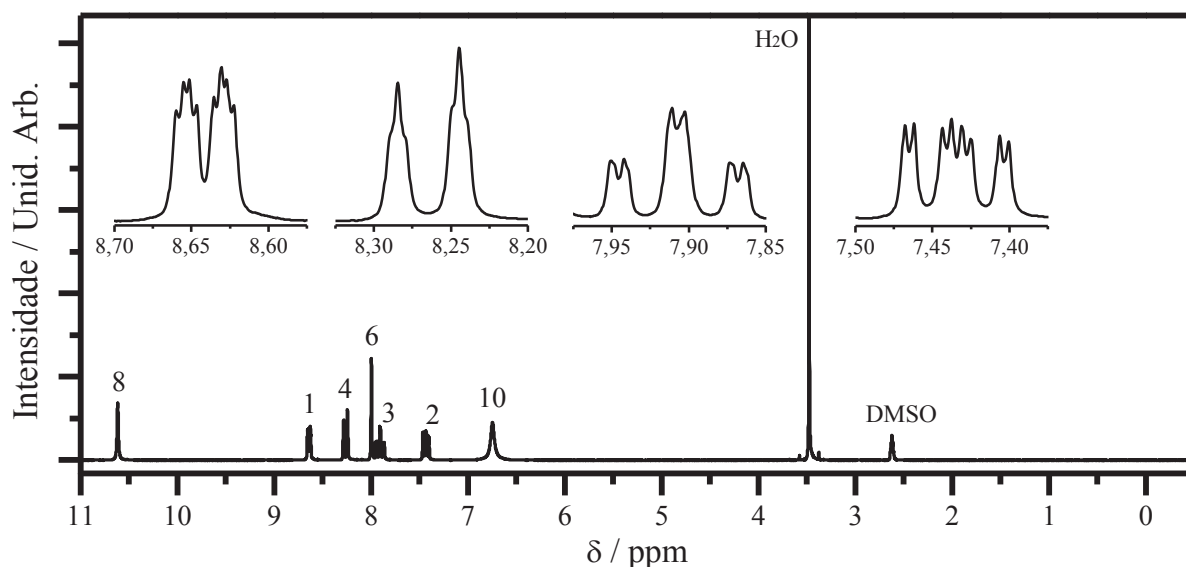
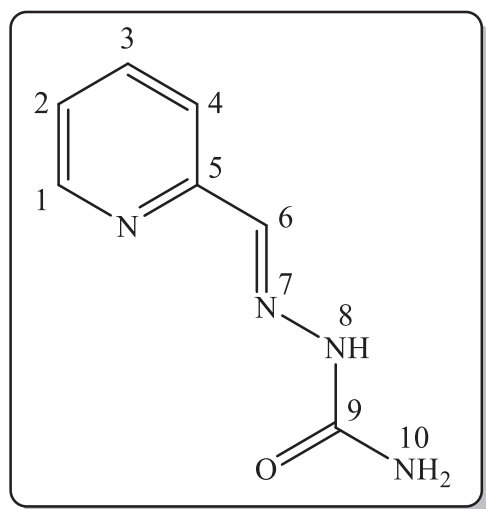


Figura 8. Espectro de ^1H -NMR do ligante **hscpy** em DMSO- d_6 . TMS foi utilizado como referência.



Posição	Deslocamento / ppm (multiplicidade)	Constante de acoplamento / Hz
1	8,64 (ddd)	J = 4,86
		J = 1,67
		J = 0,95
2	7,43 (ddd)	J = 7,42
		J = 4,86
		J = 1,18
3	7,91 (ddd)	J = 8,00
		J = 7,42
		J = 1,67
4	8,27 (ddd)	J = 8,00
		J = 1,18
		J = 0,95
6	8,00 (s)	-
8	10,62 (s)	-
10	6,75 (s)	-

Figura 9. (esquerda) Estrutura do ligante **hscpy** e (direita) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos e constantes de acoplamento.

Por exemplo, o sinal atribuído ao hidrogênio 1, 8,64 ppm, possui como acoplamento mais intenso $J = 4,86$ Hz. Este acoplamento deve ter origem de sua interação com o hidrogênio vicinal da posição 2, visto que a intensidade de acoplamento é diretamente proporcional com a proximidade entre os hidrogênios que sofrem o acoplamento. Dessa forma, atribui-se o sinal em 7,43 ppm ao hidrogênio da posição 2, visto que este possui um acoplamento de 4,86 Hz. Seguindo esta lógica, pode-se fazer a atribuição de todos os sinais restantes. De maneira resumida, as atribuições e as constantes de acoplamento para todos os hidrogênios estão apresentadas na tabela inserida na **Figura 9**.

Na **Figura 10** está apresentado o espectro vibracional para o ligante **hscpy**. Ressalta-se a região de 3800 a 2700 cm^{-1} que possui um conjunto de bandas que podem ser atribuídas a modos de estiramentos $\nu(\text{N-H})$ de aminas e $\nu(\text{C-H})$ de estruturas aromáticas. Em regiões de menor energia, um conjunto numeroso de bandas é observado. Dentre elas, a banda em 1690 cm^{-1} pode ser atribuída tentativamente ao modo $\nu(\text{C=O})$ da carbonila ou $\nu(\text{C=N}_{\text{Schiff}})$ da imina; em 1589 cm^{-1} temos o modo $\nu(\text{C=N})$ da piridina, e em 1427 cm^{-1} e 1151 cm^{-1} bandas características de estiramentos e deformações angulares de estruturas aromáticas.

Através das análises reportadas conclui-se que o ligante **hscpy** foi sintetizado com sucesso.

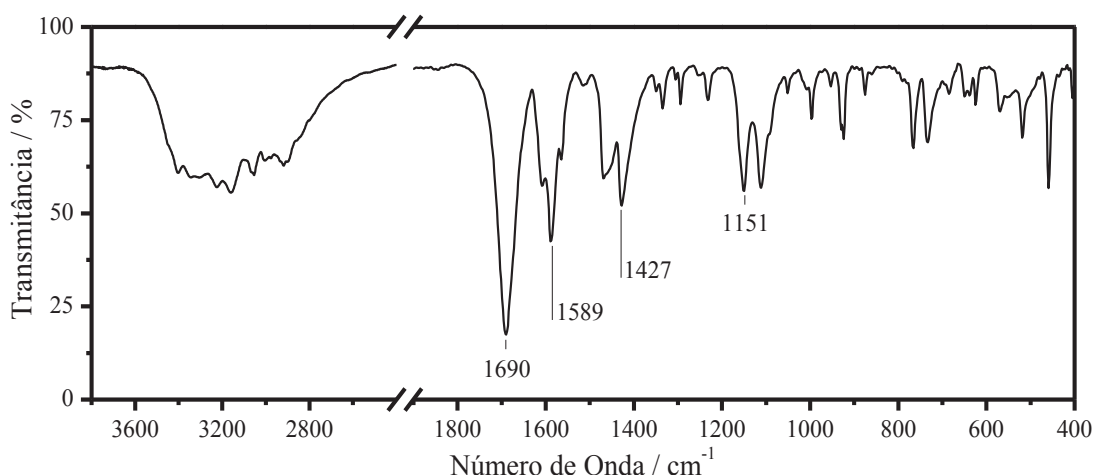


Figura 10. Espectro FTIR do ligante **hscpy** utilizando pastilha de KBr como suporte.

7.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPLEXOS **1** E **2**

No estudo da química de coordenação do ligante **hscpy**, observou-se a formação de dois compostos mononucleares de Cu^{2+} que diferem no número de coordenação. Este comportamento foi investigado através da análise estrutural, espectroscópica e energética, como descreveremos a seguir.

O complexo **1** cristaliza em um grupo espacial $P\bar{1}$. A estrutura cristalina confirma que o centro metálico é hexacoordenado com uma geometria octaédrica distorcida em torno do centro metálico, **Figura 11(a)**, com duas unidades do ligante **hscpy** na forma tridentada, com distâncias de ligação entre os átomos do ligante e o centro metálico de Cu–N(12) 1,961(2) Å, Cu–N(22) 1,973(2) Å, Cu–N(11) 2,148(2) Å, Cu–N(21) 2,163(2) Å, Cu–O(1) 2,187(2) Å e Cu–O(2) 2,234(2) Å. Pode ser observado que os comprimentos de ligação entre os nitrogênios das azometinas e o núcleo de Cu(II) são menores se comparados as demais ligações com o centro metálico. Esse fenômeno é geralmente atribuído a um efeito de pinça, onde a coordenação dos átomos doadores das extremidades do ligante causam uma tensão na ligação entre o átomo central do ligante e o metal, ocasionando sua aproximação. Adicionalmente, os valores de distâncias de ligação para o C(2) sugerem que este está envolvido em uma estrutura de ressonância com seus átomos vizinhos, tendo em vista que as distâncias de ligação C(2)–N(13) 1,371(2) e C(2)–N(4) 1,317(4) Å possuem valores intermediários entre as esperadas para ligações do tipo C–N (1,47 Å) e C=N (1,29 Å).⁵⁵ Ademais, o valor do comprimento da ligação C(2)–O(1) 1,232(3) é condizente com o valor esperado para ligações

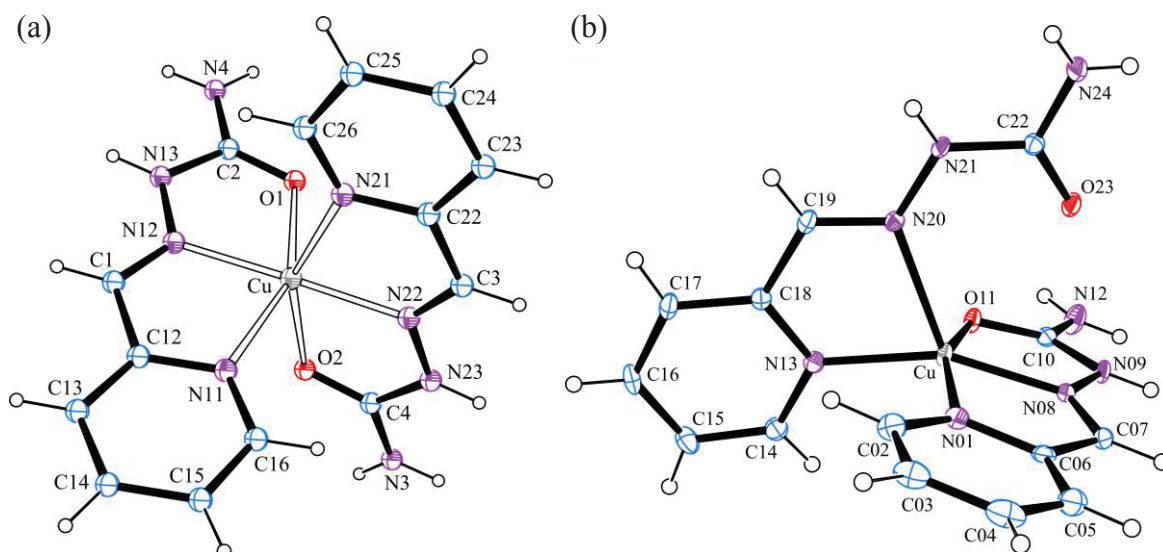


Figura 11. Projeção ORTEP dos íons complexos (a) **1** e (b) **2**. Os solventes de cristalização e os contra íons foram omitidos por motivos de clareza. Os elipsoides foram desenhados com 30 % de probabilidade. Os átomos de H possuem raio arbitrário.

do tipo C=O (1,230 Å)⁵⁵, indicando que o ligante está em sua forma de amida neutra, como indicado pela estrutura (a) no **Esquema 6** (página 49).

O complexo **2** cristaliza em um grupo espacial monoclinico P_{2_1}/C . Sua estrutura molecular nos mostra que o átomo de cobre é pentacoordenado, estando ligado a duas unidades do ligante **hscpy**, **Figura 11(b)**. Um de seus ligantes se coordena de modo tridentado através de dois átomos de nitrogênio (piridina e azometina) e um átomo de oxigênio (carbonila), com comprimentos de ligação iguais a Cu–N01 2,019(2) Å, Cu–N08 1,932(2) Å e Cu–O11 1,992(2) Å. A segunda unidade do ligante está coordenado ao Cu(II) de modo bidentado através apenas pelos átomos de nitrogênio (piridina e azometina), com distâncias de ligação de Cu–N13 1,995(3) Å e Cu–N20 2,284(2) Å. A ausência da ligação Cu–O23 promove a inversão nos comprimentos das ligações Cu–N na espécie bidentada. A ligação entre o N20 com o átomo de cobre é mais longa que a ligação do nitrogênio N13 com o mesmo. Essa tendência é exatamente a oposta da observada para a unidade tridentada, na qual a presença da ligação Cu–O11 promove o encurtamento da ligação N08–Cu.

Através do fator de trigonalidade de Addison $\tau_A = (\alpha - \beta)/60$, onde α e β são os dois maiores ângulos na esfera de coordenação do centro metálico, é possível determinar mais precisamente se a geometria de coordenação assemelha-se mais a de uma pirâmide de base quadrada (PBQ) ($\tau_A = 0$) ou bipirâmide trigonal (BPT) ($\tau_A = 1$). Para o composto **2**, o valor de τ_A é de 0,024, indicando uma geometria PBQ distorcida.

Informações adicionais, como tabelas com as distâncias e ângulos de ligação, sobre os dois sistemas tratados neste capítulo estão dispostas no **Anexo 3**.

7.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS COMPLEXOS **1** E **2**

Inicialmente, foram feitas tentativas de obter os espectros dos complexos em solução. Entretanto, foi observado que a dissolução do complexo **2** em água leva a sua conversão na espécie hexacoordenada, indicando que o complexo **2** é menos estável, sendo rapidamente convertido no complexo **1**, o qual é termodinamicamente mais estável, como será mostrado a seguir. Dessa forma, ensaios foram feitos com os complexos no estado sólido. A **Figura 12** traz os espectros de reflectância difusa no UV-Vis para os dois compostos trabalhados, juntamente com uma imagem ilustrando a diferença de coloração entre estes.

A distorção Jahn-Teller (DJT) pode ser utilizada como forma de explicar a conformação tetragonal em complexos hexacoordenados de Cu^{2+} . Esse fenômeno eletrônico pode levar tanto ao alongamento quanto a compressão das ligações metal–ligante em um dado eixo (geralmente assumido como eixo z), ocasionando um incremento na estabilidade energética do complexo se comparado com o mesmo não distorcido. Esse processo é acompanhado pela quebra da simetria octaédrica e, também, da degenerescência dos orbitais e_g e t_{2g} . Comumente, o alongamento das ligações é mais observado, uma vez que apenas duas ligações são enfraquecidas com essa mudança estrutural, enquanto que, quando ocorre a compressão das ligações axiais, as quatro ligações equatoriais sofrem um enfraquecimento. Neste trabalho, entretanto, em contraste com o comportamento padrão, foi observado que as ligações do tipo metal–azometina, Cu-N12 e Cu-N22 , para o complexo **1**, possuem um menor comprimento de ligação, sugerindo

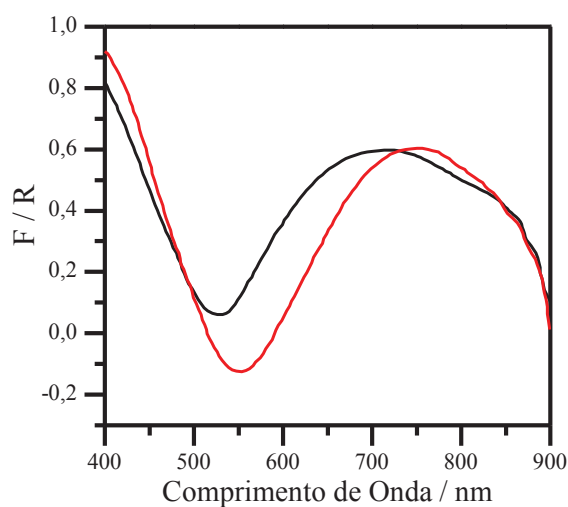


Figura 12. (acima) Espectro UV-Vis por reflectância difusa dos complexos (—) **1** e (—) **2**. (abaixo) Foto ilustrando a diferença de coloração entre os compostos **1** e **2**.

uma conformação comprimida. Nós acreditamos que esse fato está associado a limitações estéreas causadas pela ligação quelato do **hscpy** (efeito pinça), no qual o alongamento das ligações axiais do complexo causaria uma maior tensão na molécula.

Para o composto **1**, é possível observar uma banda bastante alargada, sem estrutura fina, centrada em 750 nm, juntamente com um ombro discreto em maiores comprimentos de onda, atribuídos as transições $x^2-y^2 \rightarrow z^2$, $(xz,yz) \rightarrow z^2$ e $xy \rightarrow z^2$, considerando uma simetria local D_{4h} em torno do centro metálico, como representado no diagrama apresentado na **Figura 13(a)**.

A formação do complexo pentacoordenado é consequência da quebra da ligação entre o centro de Cu^{2+} e o oxigênio carbonílico O23. A adição de ácido perclórico no meio reacional é a chave para a formação do complexo **2**. Provavelmente, o ácido forte protona um dos oxigênios carbonílicos presente em uma unidade de **hscpy**, favorecendo a ruptura da ligação Cu–O. Quando este composto é redissolvido, ocorre a reformação da ligação Cu–O, regenerando a espécie hexacoordenada.

As distâncias e ângulos de ligação para o complexo **2** estão de acordo com uma geometria intermediária entre PBQ e BPT. Desse modo, seu espectro de absorção na região do UV-Vis apresenta uma banda ainda mais alargada do que a observada para o complexo **1**, centra em 700 nm, atribuída as transições $yz \rightarrow z^2$, $x^2-y^2 \rightarrow z^2$, $xz \rightarrow z^2$ e $xy \rightarrow z^2$, considerando uma microsimetria C_{2v} em torno do centro metálico, de acordo com o diagrama apresentado na **Figura 13(b)**.

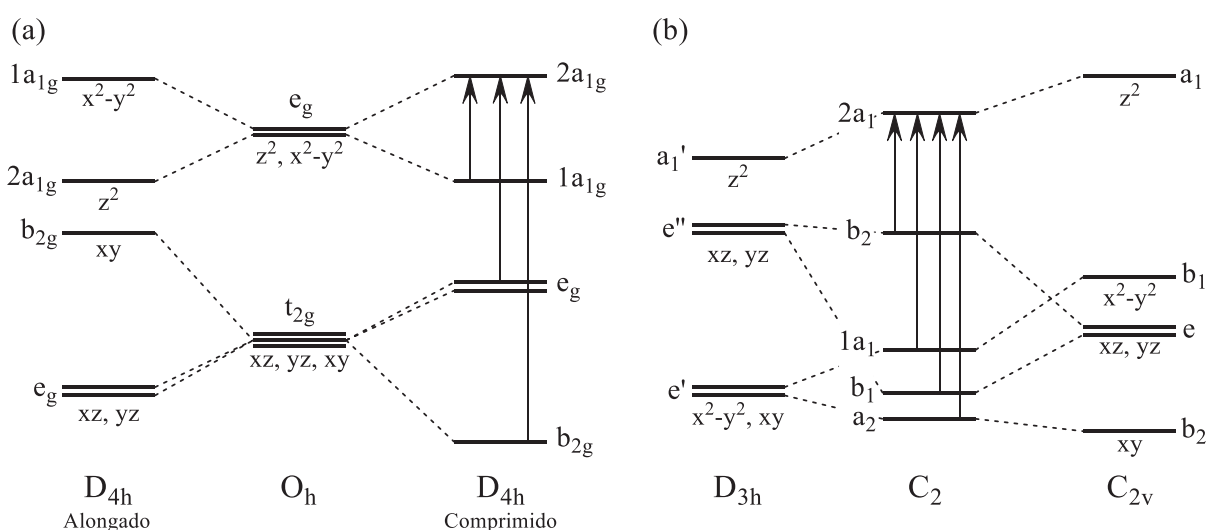


Figura 13. Diagrama qualitativo do desdobramento de energia devido a ação de um campo ligante para complexos (a) hexacoordenados e (b) pentacoordenados de Cu^{2+} . As setas indicam as transições d-d esperadas para estes sistemas.

7.4 CÁLCULOS QUÂNTICOS PARA OS COMPLEXOS **1** E **2**

Cálculos de DFT foram realizados utilizando o funcional ω B97XD com conjunto de funções de base cc-pVDZ de modo a ser analisada a estabilidade relativa entre os complexos **1** e **2**. Para o átomo de cobre, o cc-pVDZ-PP foi utilizado para incluir efeitos relativísticos. Todos os cálculos desta etapa foram feitos através do pacote de softwares do Gaussian 09. Cálculos de *single point energy* foram feitos utilizando as geometrias obtidas a partir da técnica de XRD de monocristal sem otimização adicional.

QTAIM é uma ferramenta muito útil para o estudo da natureza e da força de ligações químicas e interações intermoleculares em sistemas condensados.⁵⁶⁻⁵⁹ Em compostos de coordenação, esta teoria tem sido amplamente utilizada como ferramenta na interpretação do ambiente químico em torno do centro metálico, como também estimar a energia da ligação metal–ligante.⁶⁰⁻⁶⁴ No nosso caso, a análise topológica da distribuição da densidade eletrônica nos complexos **1** e **2** foi utilizada na caracterização e quantificação da energia envolvida nas ligações Cu–ligante. Os resultados dessa análise se encontram na **Tabela 1**. As funções foram geradas utilizando um nível de teoria de ω B97XD/cc-pVDZ e utilizadas como input no programa AIMA11. Os resultados do cálculo de QTAIM suportam a estrutura hexacoordenada do complexo **1**, como também mostram que não há ligação entre o centro metálico e o átomo de oxigênio carbonílico O1 visto na **Figura 14**, corroborando uma geometria pentacoordenada para o complexo **2**.

Os parâmetros obtidos a partir do QTAIM, próximo ao ponto crítico de ligação (BCP, do inglês *bond critical point*), são úteis na descrição qualitativa de ligações químicas.⁶⁵ Para tanto, são obtidos parâmetros como a densidade eletrônica (ρ), o Laplaciano da densidade

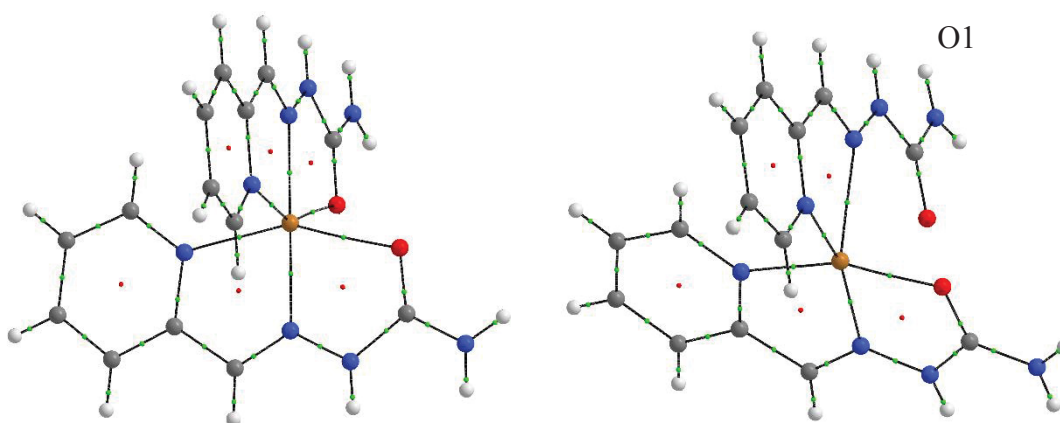


Figura 14. Geometria para os complexos (esquerda) **1** e (direita) **2** obtidas através de cálculos QTAIM.

Tabela 1. Dados topológicos das ligações Cu–N e Cu–O dos complexos **1** e **2** no BCP (u.a.) e suas energias, E (kcal mol⁻¹). $E = V/2^{62}$.

Bond	ρ	$\nabla^2\rho$	ε	V	G	H	BPL	E (V/2)	d (Å)
Complexo 1									
Cu–N _{Py1}	0,0631	0,2646	0,0024	-0,0860	0,0761	-0,0099	4,0613	-26,99	2,149
Cu–N _{Azo1}	0,0908	0,4418	0,0754	-0,1557	0,1331	-0,0226	3,7055	-48,86	1,961
Cu–O1	0,0502	0,2308	0,0284	-0,0644	0,0610	-0,0034	4,1390	-20,19	2,188
Cu–N _{Py2}	0,0616	0,2585	0,0079	-0,0830	0,0738	-0,0092	4,0842	-26,02	2,161
Cu–N _{Azo2}	0,0883	0,4280	0,0902	-0,1498	0,1284	-0,0214	3,7259	-46,99	1,972
Cu–O2	0,0458	0,2029	0,0380	-0,0555	0,0531	-0,0024	4,2246	-17,40	2,234
Complexo 2									
Cu–N _{Py1}	0,0880	0,3795	0,1147	-0,1411	0,1180	-0,0231	3,7696	-44,26	1,995
Cu–N _{Azo1}	0,0456	0,1939	0,0428	-0,0533	0,0509	-0,0024	4,3202	-16,73	2,284
Cu–N _{Py2}	0,0830	0,3488	0,0435	-0,1282	0,1077	-0,0205	3,8208	-40,21	2,019
Cu–N _{Azo2}	0,1001	0,4760	0,0161	-0,1773	0,1481	-0,0292	3,6515	-55,62	1,932
Cu–O2	0,0757	0,3961	0,0409	-0,1210	0,1100	-0,0110	3,7725	-37,96	1,992

eletrônica ($\nabla^2\rho$), a densidade de energia (H) e a razão entre a densidade da energia potencial local e a densidade de energia cinética local ($|V|/G$). Neste sentido, valores negativos para $\nabla^2\rho$ e H são indicativos de covalência em uma ligação. Valores positivos de $\nabla^2\rho$ e $|V|/G$, quando $|V|/G < 1$, caracterizam ligações como iônicas. Valores positivos de $\nabla^2\rho$ com $\rho < 0.2$ caracterizam interações intermoleculares como ligações de hidrogênio e interação de van der Waals. Quando são observados valores positivos para $\nabla^2\rho$ e negativos de H , infere-se um comportamento intermediário, como é o caso para ligações do tipo metal–ligante.^{65,66}

Tendo isso em vista, a **Tabela 1** traz os parâmetros obtidos para as ligações metal–ligante a partir dos cálculos QTAIM realizados para os complexos **1** e **2**. Nela é possível observar que os valores de $\nabla^2\rho$ são positivos e de H negativos para todas as ligações, indicando que estas são típicas ligações de coordenação. Também é possível concluir a partir dos dados apresentados que o modo de coordenação afeta fortemente as energias das ligações ligante–metal, como pode ser visto através dos valores de E na **Tabela 1**. Com exceção da ligação Cu–N_{Azo1}, todas as ligações do complexo **2** são mais fortes do que a do **1**. Além disso, observa-se que os nitrogênios formam ligações mais fortes se comparados aos oxigênios.

Para os ligantes na forma tridentada, observa-se a partir dos resultados na **Tabela 1** que a ligação Cu–N_{Azo} possui o menor comprimento de ligação, reflexo do efeito pinça causado

pelas ligações Cu–N_{py} e Cu–O, resultando na aproximação entre o centro metálico e N_{Azo}, fortalecendo a ligação entre estes átomos. Já para o ligante na forma bidentada, a maior flexibilidade da estrutura permite uma maior aproximação do N_{py} ao centro metálico, de forma que esta ligação seja fortalecida em detrimento da ligação N_{Azo}–Cu. A maior energia da ligação N_{py}–Cu, neste caso, está associada ao efeito de retroligação d π –p π o qual reforça esta ligação. Esta afirmação tem como suporte os valores de ϵ presentes na **Tabela 1**. O maior valor de ϵ é observado para a ligação Cu–N_{py1}, informando-nos que esta possui um maior caráter π quando comparada as demais ligações, concordante com a hipótese da retroligação.

Adicionalmente, se realizarmos o somatório dos valores de ρ apresentados na **Tabela 1**, obtemos 0,3998 para o composto **1** e 0,3924 para **2**. A proximidade entre esses nos mostra que o menor número de coordenação leva a uma maior densidade eletrônica nas cinco ligações para a espécie pentacoordenada, ou seja, existe o fortalecimento das cinco ligações no complexo **2** como forma de suprir a ausência da segunda ligação Cu–O.

O cluster supramolecular⁶⁷ foi construído para os complexos **1** e **2** com o propósito de analisar como cada complexo catiônico interage com suas moléculas vizinhas no cristal. Cada complexo catiônico (C1) foi escolhido como molécula central e todas as outras moléculas que estejam em contato com aquele são consideradas parte do cluster supramolecular. O “set up” do cluster e os cálculos computacionais foram realizados utilizando o software ToposPro³⁹. Na **Figura 15** é mostrado o arranjo dos clusters para os complexos **1** e **2**. O cluster do composto **1**

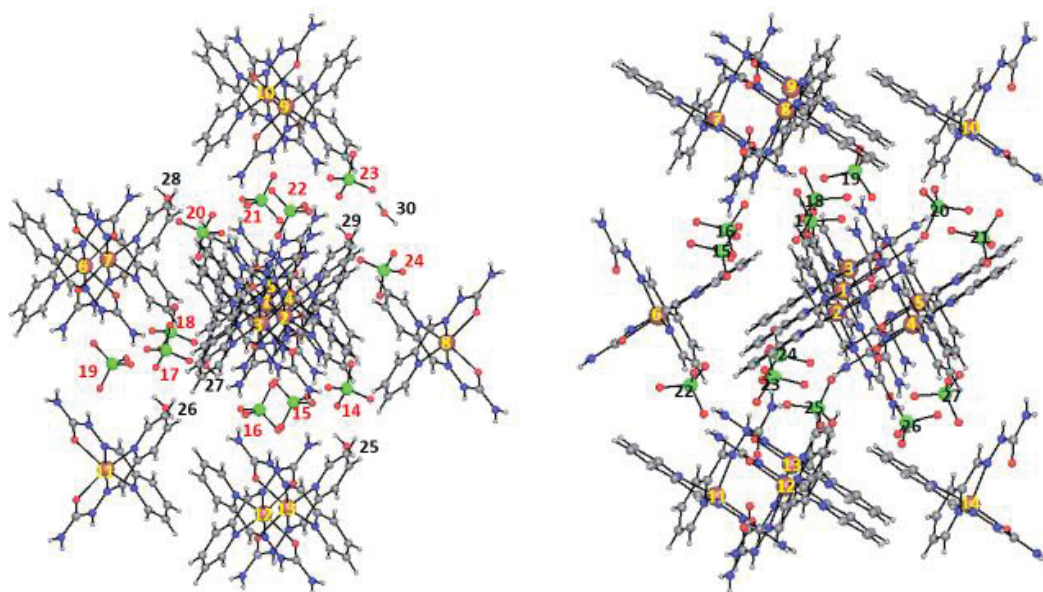


Figura 15. Clusters supramoleculares para os complexos (esquerda) **1** e (direita) **2**.

possui 12 cátions, 11 ânions e 6 moléculas de água, enquanto o cluster do composto **2** é composto por 13 cátions e ânions.

Após feita a delimitação do cluster, foram calculadas as energias de interação entre C1 e cada molécula vizinha. Esses cálculos foram realizados, novamente, com as geometrias obtidas a partir das análises de XRD de monocristal sem otimizações adicionais (single point). As energias de interação foram obtidas através da **Equação (3)**, onde E_{C1} é energia do cátion C1 isolado, E_X é a energia da outra espécie isolada formadora do dímero (X = outro cátion (CN), um ânion (AN) ou água (WN)) e $E_{dímero}$ é a energia para a espécie dimérica formada a partir da combinação entre C1 com CN, AN ou WN.

$$\Delta E = E_{dímero} - (E_{C1} + E_X) \quad (3)$$

Os valores calculados de ΔE estão apresentados na **Tabela 2**, juntamente com suas áreas de contato. Através dos dados é possível observar que a interação entre dois cátions resulta em energias na faixa de 106 a 144 kcal mol⁻¹, o que contribui para a desestabilização do sistema, fato que é esperado visto a forte repulsão que existe entre espécies de mesma carga. Para a interação de C1 com os ânions perclorato, as energias estão na faixa de -77 a -135 kcal mol⁻¹, indicando a estabilização do sistema. A interação entre C1 e as moléculas de água são de caráter mais fraco que aquelas resultado de atração ou repulsão coulombica e altamente dependente da orientação da molécula de água frente ao cátion C1. Quando o oxigênio da molécula de água está voltado para o cátion, uma fraca estabilização ocorre. Em contrapartida, quando os átomos de hidrogênio se orientam na direção de C1, é observada uma leve repulsão que, como consequência, leva a desestabilização do sistema. No geral, é possível inferir que as interações coulômbicas ânion-cátion são o fator predominante na estabilização do cluster supramolecular. Ademais, a interação que mais contribui para a estabilização do complexo **2** (C1A17) é apenas -5 kcal mol⁻¹ maior do que aquela para o complexo **2** (C1A15), indicando que a geometria da esfera de coordenação não desempenha um papel significativo neste sentido. Quando comparadas as energias de estabilização entre o cátion central e os ânions que compõem os clusters dos complexos **1** e **2**, observa-se que para o segundo existe uma distribuição maior de valores de energia, sendo que a diferença entre a interação que mais estabiliza o sistema (C1A17) e a interação com a menor contribuição (C1A18) é de -57,31 kcal mol⁻¹ mais negativa. Para o complexo **1**, esta diferença é de -42,36 kcal mol⁻¹. Estes resultados indicam a existência de um empacotamento mais eficiente

na estrutura cristalina do complexo hexacoordenado, com uma distribuição mais homogênea entre cátions e ânions.

Tabela 2. Energias de interação (kcal mol⁻¹) e áreas de contato (Å²) para os dímeros supramoleculares dos complexos **1** e **2**. Os dímeros com maiores valores de energia de estabilização estão em destaque.

Complexo 1			Complexo 2		
Dímero	Área	Energia	Dímero	Área	Energia
C1C2	60,88	143,82	C1C2	8,78	117,26
C1C3	1,75	106,03	C1C3	8,78	117,26
C1C4	61,92	142,68	C1C4	47,50	135,80
C1C5	1,75	106,03	C1C5	67,73	141,37
C1C6	7,43	121,78	C1C6	45,05	140,18
C1C7	55,5	138,57	C1C7	5,09	117,69
C1C8	7,43	121,78	C1C8	3,03	128,18
C1C9	3,66	127,38	C1C9	2,98	113,34
C1C10	1,19	113,37	C1C10	5,09	117,69
C1C11	6,95	116,93	C1C11	9,29	122,74
C1C12	1,19	113,37	C1C12	3,03	128,18
C1C13	2,46	125,57	C1C13	2,98	113,34
C1A14	7,44	-95,14	C1C14	9,29	122,74
C1A15	19,13	-125,73	C1A15	0,87	-77,27
C1A16	26,13	-114,68	C1A16	19,05	-95,69
C1A17	11,89	-91,55	C1A17	27,38	-130,96
C1A18	12,42	-99,72	C1A18	5,02	-73,65
C1A19	1,90	-83,37	C1A19	14,97	-100,99
C1A20	22,36	-124,02	C1A20	11,87	-105,85
C1A21	22,14	-112,99	C1A21	7,870	-97,97
C1A22	18,03	-123,65	C1A22	13,27	-97,04
C1A23	11,34	-96,07	C1A23	11,00	-93,31
C1A24	7,08	-92,71	C1A24	25,33	-118,95
C1W25	4,55	0,38	C1A25	30,17	-119,70
C1W26	8,58	-4,31	C1A26	17,70	-117,38
C1W27	16,88	-4,63	C1A27	11,50	-95,76
C1W28	6,70	-2,24			
C1W29	1,13	2,51			
C1W30	2,36	-0,19			
Total	409,81	309,21	Total	414,62	292,26

Com o intuito de se avaliar a energia de espécies neutras (um cátion e dois ânions, C₁A₂) dos complexos **1** e **2**, cálculos das energias de interação foram realizados utilizando o

cátion central e os dois ânions em geometrias com maior contribuição para a estabilização do sistema. Para isso, o valor da soma das energias do cátion e dos ânions foi subtraída da energia relativa a espécie trimérica (**Equação (4)**).

$$\Delta E = E_{\text{trímero}} - (E_{C1} + E_{A1} + E_{A2}) \quad (4)$$

Os resultados estão apresentados na **Tabela 3**. Nela é possível observar que as espécies neutras possuem a mesma tendência que a observada para os complexos catiônicos isolados, onde o trímero mais estável para o complexo **1** (C1A15A22) é apenas -5 kcal mol^{-1} mais estabilizado com relação ao trímero mais estável do complexo **2** (C1A17A26). As geometrias dos trimeros com as maiores energias de estabilização (mais negativas) para os complexos **1** e **2** são mostradas na **Figura 16**.

Tabela 3. Energias de interação, ΔE (kcal mol^{-1}), das espécies triméricas neutras ($C1_1A_2$) dos complexos **1** e **2**.

Complexo 1		Complexo 1...H ₂ O		Complexo 2	
Trímero	ΔE	Trímero	ΔE	Trímero	ΔE
C1A15A22	-218,11	C1A15A22	-212,38	C1A17A26	-213,25
C1A15A20	-215,52	C1A15A20	-213,34	C1A17A24	-208,95
C1A20A22	-183,82	C1A20A22	-178,92	C1A17A25	-206,24

$$^a\Delta E = E_{\text{Trímero} \cdots H_2O} - (E_{C1} + E_{A1} + E_{A2} + E_{C1 \cdots H_2O} + \Delta E_{A1 \cdots H_2O} + \Delta E_{A2 \cdots H_2O})$$

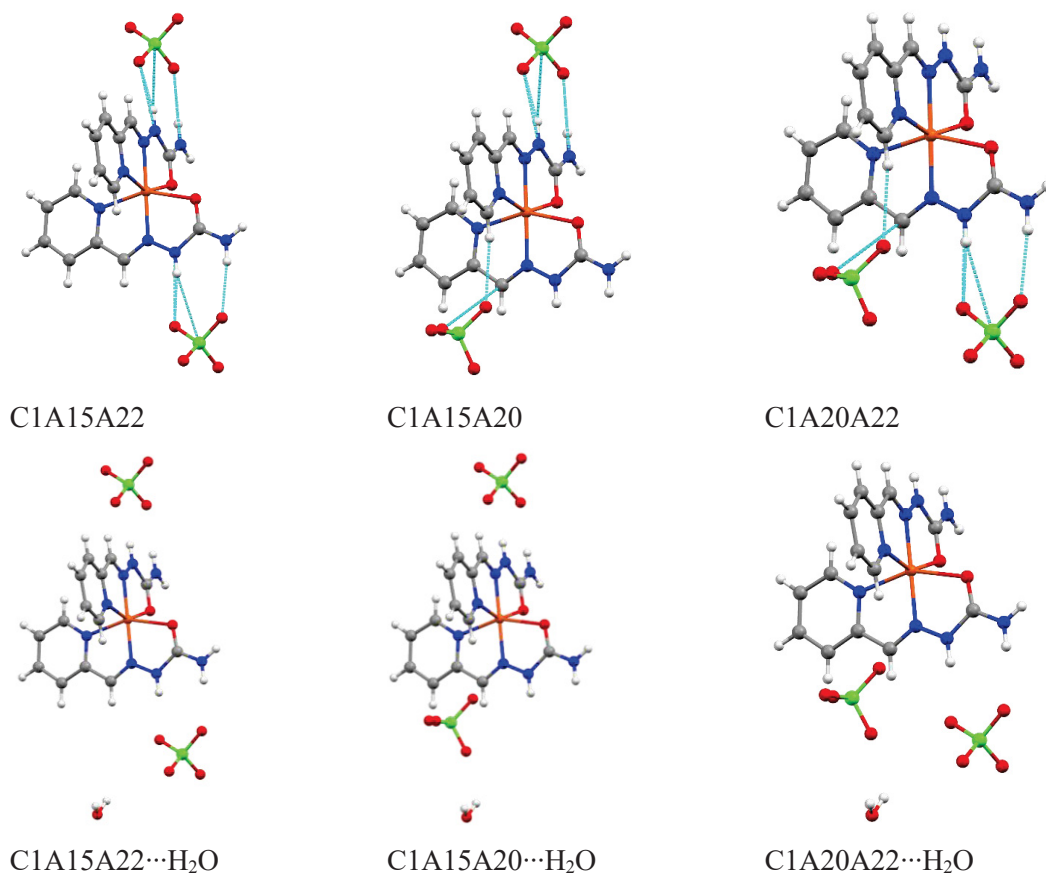
Adicionalmente, a influência das moléculas de água presente na estrutura cristalina do complexo **1** foi estudada através dos valores da energia de estabilização quando é feita a interação de moléculas de água com as espécies triméricas já citadas. Foi observado que a interação dessas com as moléculas de água afeta significativamente a estabilidade do sistema, alterando o ordenamento de maior contribuição para a estabilidade do sistema, como é o caso dos trimeros C1A15A22 e C1A15A20.

Outra análise realizada foi a influência do número de ânions na estabilidade relativa do cluster supramolecular. A **Figura 17** traz os resultados desta análise. A sequência de adição dos ânions seguiu de acordo com as energias da interação C1-ânion dispostas na **Tabela 3**. Como pode ser visto pelo perfil das curvas na **Figura 17(a)** e **(b)**, ambos os complexos possuem comportamentos energéticos muito similares frente a adição dos ânions na estrutura do cluster. Inicialmente, a estabilidade do agregado aumenta conforme a adição de cada ânion, chegando até um máximo de estabilização quando três ânions são adicionados ($C1_1A_3$). A partir desse

ponto, uma redução da estabilidade relativa é observada até o ponto em que, a partir do sétimo ânion, o agregado se torna instável.

A análise da energia de estabilização por ânion (**Figura 17c e d**) mostra que a adição do primeiro ânion promove a maior redução de energia do sistema para ambos os sistemas estudados, sendo de -125.73 e -130.69 kcal mol $^{-1}$ para os complexos **1** e **2**, respectivamente.

Complexo 1



Complexo 2

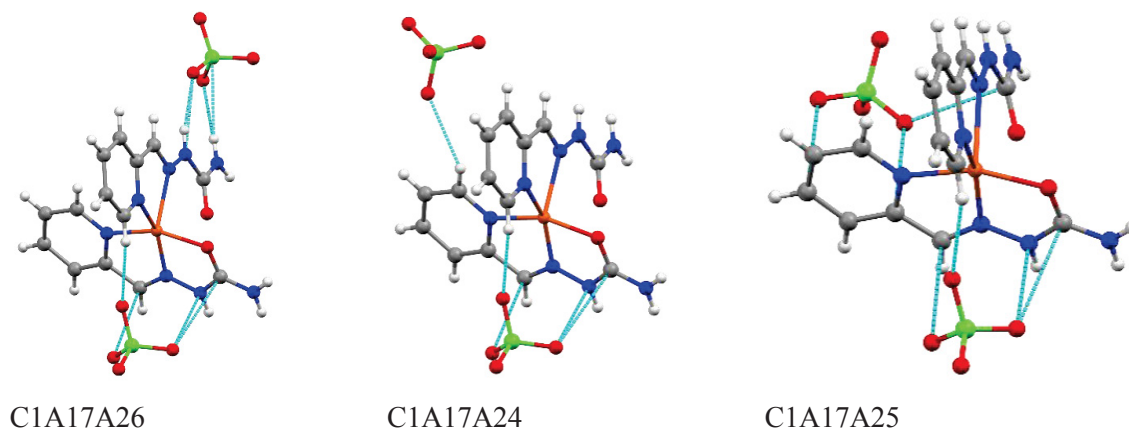


Figura 16. Geometria dos trimeros para os complexos **1** e **2**.

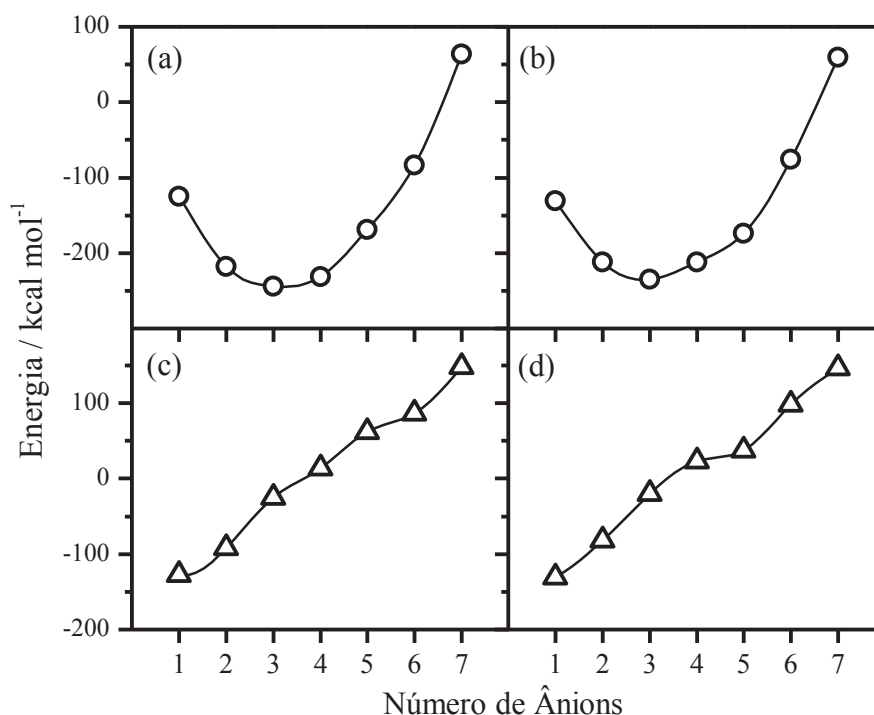


Figura 17. Energias de estabilização (○) total e (Δ) por ânion para os complexos (a e c) **1** e (b e d) **2** dependentes do número de ânions no cluster. Para o complexo **1**, os ânions foram adicionados na sequência: A15, A20, A22, A16, A21, A18, A23, para o complexo **2**: A17, A25, A24, A26, A20, A19, A21.

Para o segundo ânion adicionado, uma estabilização de $-92,38$ e $-82,58$ kcal mol⁻¹ é observada para **1** e **2**, respectivamente. A partir do terceiro ânion, adições subsequentes causam a desestabilização do sistema, o que é observado nos valores positivos de E nos gráficos (c) e (d) da **Figura 17**. O comportamento observado está de acordo com o esperado, onde a adição sucessiva de ânions promove a neutralização da carga positiva do complexo catiônico, levando o sistema a estabilidade. Surpreendentemente, o agregado mais estável a partir dos cálculos é aquele com proporção de três ânions para um cátion ($C1_1A_3$), resultando em uma espécie com carga formal 1-. Em clusters com cinco ou mais entidades, as repulsões eletrostáticas entre os ânions promovem a desestabilização do sistema.

Adicionalmente, foi feito o estudo do efeito do centro metálico no caráter da ligação metal-ligante nos complexos do tipo $[M(N,N',O\text{-hscpy})_2](ClO_4)_2$ com diferentes metais da primeira série de transição ($M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ e $Zn(II)$). As funções de onda foram geradas sem otimização de geometria, uma vez que foram utilizados dados estruturais a partir de análises de XRD de monocristal de trabalhos publicados anteriormente.^{36,68-72}

A **Tabela A1**, presente no Apêndice B (página 172), traz os resultados dos cálculos para os cinco complexos estudados. A partir desses, constatou-se que todos possuem ligações

típicas de compostos de coordenação entre o centro metálico e ambas as unidades do ligante **hscpy**, evidenciado pelos valores positivos de $\nabla^2\rho$ e negativos de H .

O efeito do metal sobre as energias de ligação metal–ligante foram avaliadas através da abordagem de Espinosa ($E = V/2$).⁶² Os dados obtidos para as ligações M–N e M–O, apresentados na **Figura 18**, revelam que a mudança do centro metálico afeta fortemente as energias destas ligações. Inicialmente, é possível observar que, indiferente de M, as ligações N_{azo1}–M e N_{azo2}–M possuem uma maior energia associada a elas. Este fenômeno está associado ao efeito de pinça causado pelas ligações M–N_{py} e M–O, já discutido anteriormente. É possível observar, também, que, conforme avançamos na primeira série de transição, a energia das ligações M–N_{azo} aumentam consideravelmente até o Cu, tendo uma queda ao chegar no Zn, enquanto que para as ligações M–N_{py} esse aumento é mais sutil e a tendência se inverte já no Cu. A energia das ligações M–O são pouco alteradas com a mudança do centro metálico, não parecendo seguir alguma tendência específica. O perfil observado para a energia de ligação para as ligações M–N_{azo} segue o mesmo perfil que a afinidade eletrônica⁷³ ao avançarmos na primeira série de transição, como pode ser visto na **Figura 19(a)**, construída com os valores apresentados na **Tabela 4**.

Ainda observando as barras azuis e verdes da **Figura 18**, nota-se que para Mn(II) e Fe(II), a interação com o átomo de oxigênio é mais favorável do que com o nitrogênio piridínico, e esta situação se inverte a partir do íon de Co(II), sendo as ligações M–N_{py} as mais energéticas para os complexos de Co, Ni, Cu e Zn. Para que seja mais fácil visualizar essa

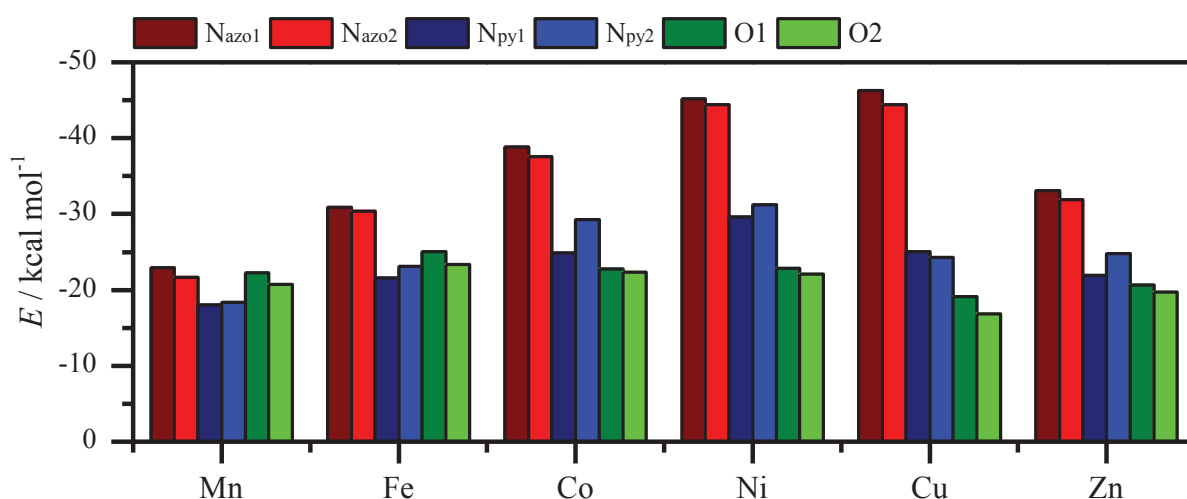


Figura 18. Energia de ligação ($E = V/2$) metal–ligante obtidos através de cálculos QTAIM para a série de complexos $[M(N,N',O\text{-hscpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$).

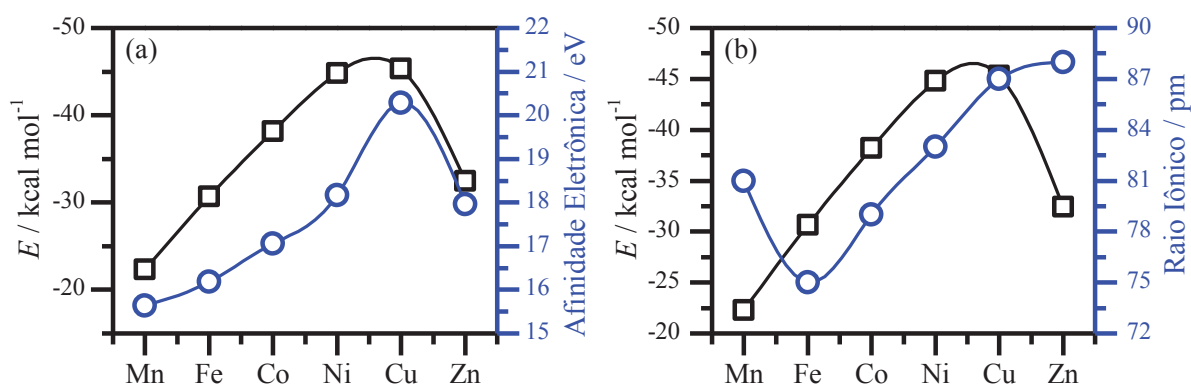


Figura 19. Gráficos correlacionando os valores da média entre as energias de ligação E_{azo1} e E_{azo2} , calculadas através de QTAIM, para os complexos $[M(N,N',O\text{-}hscpy)_2](ClO_4)_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$), com a (a) afinidade eletrônica e o (b) raio iônico dos metais de transição estudados.

Tabela 4. Parâmetros experimentais para íons dos metais de transição estudados. Referência: 73.

Íon	Potencial de Ionização (eV)	Eletroafinidade (eV)	Eletronegatividade	Dureza
Mn ²⁺	33,67	15,64	24,66	9,02
Fe ²⁺	30,65	16,18	23,42	7,24
Co ²⁺	33,50	17,06	25,28	8,22
Ni ²⁺	35,17	18,17	26,67	8,50
Cu ²⁺	36,83	20,29	28,56	8,27
Zn ²⁺	39,72	17,96	28,84	10,88

tendência, a **Figura 20** traz um gráfico de ΔE_{Npy-O} para cada complexo estudado. ΔE_{Npy-O} é obtido subtraindo-se a média das energias das ligações M–O1 e M–O2 da média das energias das ligações M–N_{py1} e M–N_{py2}, conforme a **Equação (5)**.

$$\Delta E_{Npy-O} = \left(\frac{E_{M-Npy1} + E_{M-Npy2}}{2} \right) - \left(\frac{E_{M-O1} + E_{M-O2}}{2} \right) \quad (5)$$

Dessa maneira, caso ΔE_{Npy-O} seja positivo, temos que as ligações M–O possuem energia maior do que as ligações M–N_{py}, ou vice-versa. Além disso, o módulo de ΔE_{Npy-O} nos dá informações sobre o quanto é a diferença de energia entre as ligações M–N_{py} e M–O. Tendo isso em vista, temos que, ao progredirmos na primeira série de transição, os valores de ΔE_{Npy-O} progressivamente tornam-se mais negativos, atingindo seu máximo para o complexo de Ni, sendo de -7,98 k cal mol⁻¹, voltando a ficar mais positivo a partir do Cu. Essa tendência pode

ser explicada correlacionando o perfil do raio iônico juntamente com o da afinidade eletrônica, ambas apresentadas na **Figura 19**.

Os comportamentos observados nas **Figura 19** e **Figura 20** tem o mesmo perfil da clássica série de Irving-Williams, Isso mostra uma boa correlação da energia de ligação M-N_{Azo} com efeitos de campo cristalino, onde o máximo esperado é para o íon de configuração d⁹ devido à estabilização adicional dada pela distorção tetragonal (efeito Jahn-Teller).

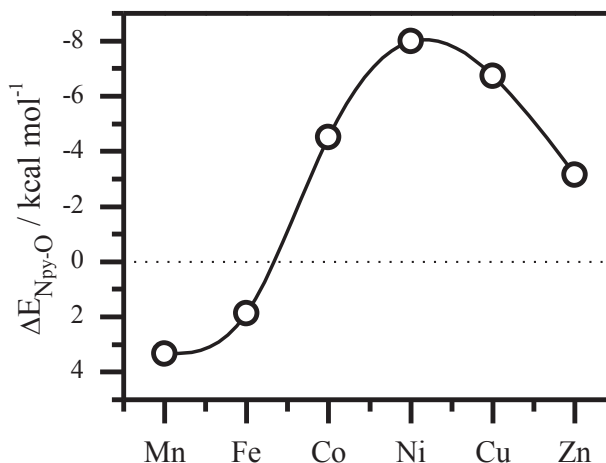


Figura 20. Gráfico de ΔE_{Npy-O} para a série de complexos $[M(N,N',O\text{-}hscpy)_2](ClO_4)_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).

7.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPLEXOS BINUCLEARES DE Cu²⁺

As informações estruturais obtidas através de DRX de monocristal discutidas nesse trabalho para o complexo **4** foram retiradas do trabalho feito por Bingham e colaboradores.⁷⁴ Informações quanto aos dados cristalográficos e refinamentos estão dispostas no **Apêndice C.1**. Os **complexos 3** e **4** são centrossimétricos e podem ser vistos como moléculas diméricas formadas por unidades $[Cu(L)(\mu\text{-SO}_4)]$ (L = **hscpy** ou **htscpy**), nas quais os íons de cobre estão conectados por duas pontes μ -oxigênio, **Figura 21**. Cada íon Cu(II) é pentacoordenado, ligado a dois átomos de nitrogênio e um de oxigênio da semicarbazona (ou enxofre, para o **htscpy**) e dois oxigênios das pontes sulfato. Para o complexo **3**, os comprimentos de ligação são Cu–N1 2,0081(15) Å, Cu–N2 1,9318(14) Å, Cu–O5 1,9942(12) Å, Cu–O4 1,9136(12) Å e Cu–O4' 2,2585(13) Å e a distância intramolecular entre os íons Cu²⁺ é 3,2396(4) Å (código de simetria (')): $-x+3/2, -y+1/2, -z$).

Quando pentacoordenados, duas geometrias clássicas são esperadas para os centros metálicos em compostos de coordenação: PBQ e BPT. A geometria observada para os centros metálicos no complexo **3** pode ser visualizada na **Figura 22**, onde uma grande semelhança com a geometria PBQ pode ser observada, composta por uma base trapezoidal com os átomos N1, N2, O4 e O5 aproximadamente formando o plano basal e o átomo O4' como o topo da pirâmide, sendo o vetor correspondente a ligação Cu–O4' não colinear com o vetor normal do plano basal

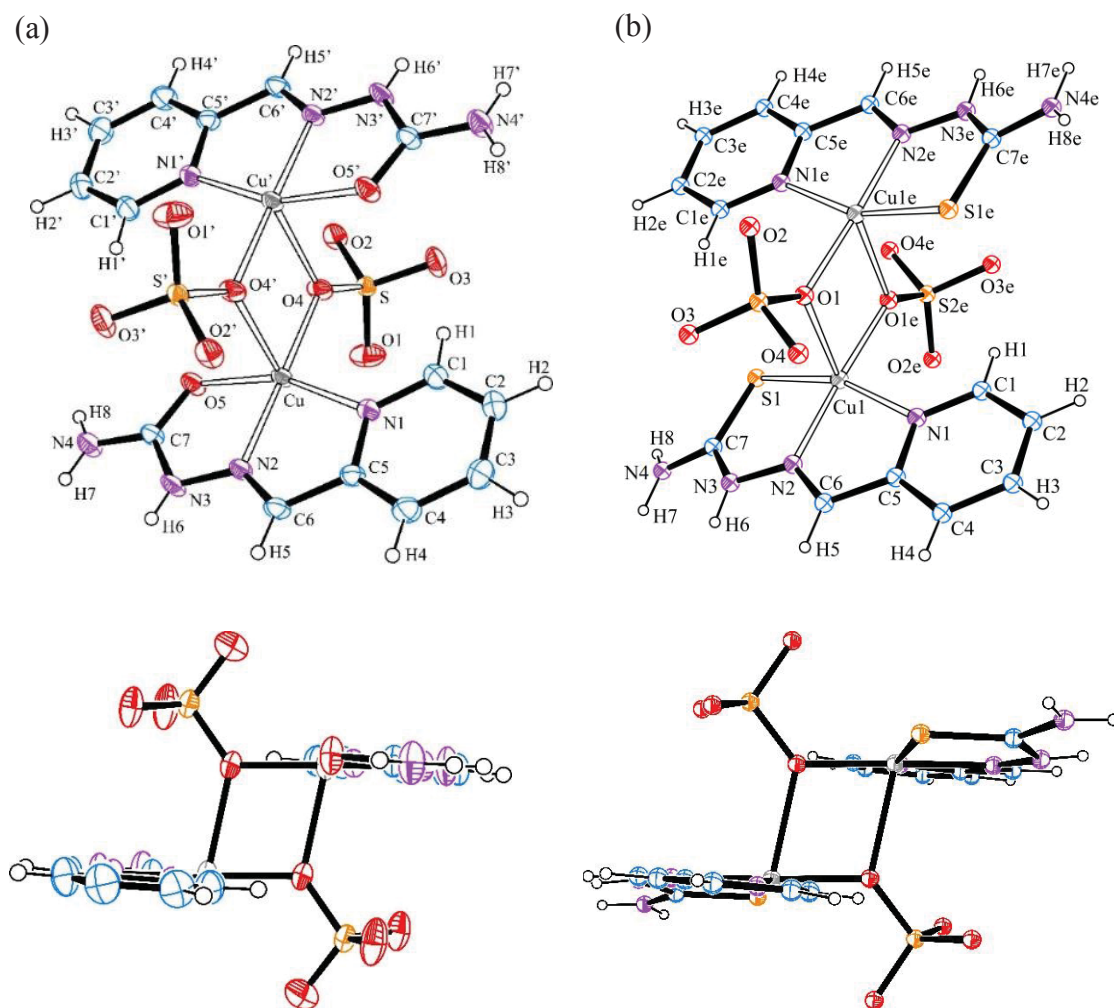


Figura 21. (acima) Projeção ORTEP da estrutura molecular dos cátions complexos (a) 3 e (b) 4. Elipsoides para os átomos que não são hidrogênios foram desenhados com 30% de probabilidade. Átomos de hidrogênio possuem raio arbitrário. As águas de cristalização foram omitidas para melhor clareza. Código de simetria ('): $-x+3/2, -y+1/2, -z$; (e): $-x+3/2, -y+1/2, -z$. (abaixo) Projeção paralela a normal do plano formado pelos átomos de cobre e oxigênios das pontes sulfato.

da pirâmide. De modo mais analítico, o fator de trigonalidade de Addison, τ_A , foi utilizado para distinguir entre as geometrias PBQ e BPT ao redor dos íons Cu^{2+} .⁷⁵ Nesse caso, τ_A é de 0,32, o qual indica uma geometria intermediária entre PBQ e BPT, assemelhando-se mais a geometria PBQ, como esperado. Os ângulos que compõem a esfera de coordenação do centro metálico são: $\text{N2-Cu-O4}'$ $178,81(7)^\circ$, N1-Cu-O5 $159,36(6)^\circ$, N1-Cu-N2 $80,55(7)^\circ$, N2-Cu-O5 $79,6^\circ$, O4-Cu-N1 $96,77(6)^\circ$, O4-Cu-O5 $98,86(6)^\circ$, $\text{O4-Cu-O4}'$ $78,44(6)^\circ$, $\text{N1-Cu-O4}'$ $100,64(7)^\circ$, $\text{N2-Cu-O4}'$ $101,39(6)^\circ$, $\text{O5-Cu-O4}'$ $93,68(6)^\circ$.

Baseado nos dados *CIF* e na parametrização geométrica obtida nos programas *PLATON* e *DIAMOND*^{45; 46}, foram analisadas as ligações de hidrogênio intermoleculares relacionadas ao arranjo supramolecular das moléculas do complexo e das moléculas de água de

cristalização no cristal, como mostrado na **Figura 23**.⁷⁶ A estrutura cristalina indica que as moléculas do $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$ simetricamente independentes e a H_2O de cristalização estão conectados por ligações de hidrogênio intermoleculares clássicas, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ e $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, e não clássicas, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, dando origem a uma estrutura tridimensional que inclui os vetores de base $[100]$, $[010]$ e $[001]$. A **Tabela 5** lista os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio intermolecular para o complexo **3**.

As entidades moleculares estão associadas através das ligações de hidrogênio não clássicas em geometria acceptor bifurcado $(\text{D}_1-\text{H}_1, \text{D}_2-\text{H}_2)\cdots\text{A}$ (átomo D = doador, A = acceptor), $(\text{C}4\#4-\text{H}4\#4, \text{C}6\#4-\text{H}5\#4)\cdots\text{Ow}$; código de simetria: $(\#4) 2-x, 1+y, \frac{1}{2}-z$. Além disso, ligações de hidrogênio clássicas $(\text{D}_1-\text{H}_1)\cdots\text{A}$ são observadas para $(\text{Ow}-\text{H}9)\cdots\text{O}3$ e $(\text{Ow}-\text{H}10)\cdots\text{O}1\#3$; (código de simetria: $(\#3) 2-x, 1-y, -z$); $(\text{N}4-\text{H}7)\cdots\text{O}2\#1$ e $(\text{N}4-\text{H}8)\cdots\text{O}2\#2$ (código de simetria: $(\#1) x, -1+y, z$; $(\#2) \frac{3}{2}-x, -1+y, -\frac{1}{2}-z$). Adicionalmente, a organização supramolecular é completada pela ligação de hidrogênio clássica $\text{N}3-\text{H}6\cdots\text{O}3\#1$.

Em comparação com a **hscpy** que mostrou-se capaz de estabilizar complexos mononucleares de cobre²⁺,⁷⁷ o análogo

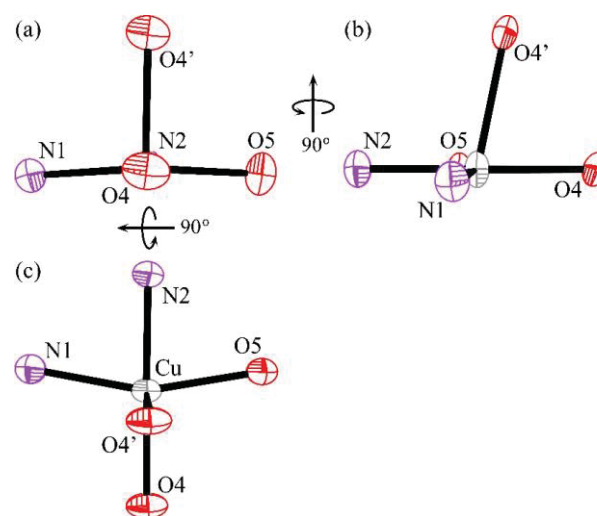


Figura 22. Projeções dos elipsoides térmicos desenhados com 30% de probabilidade demonstrando a geometria da esfera de coordenação dos íons Cu^{2+} para o complexo **3**, indicando somente os átomos ligados diretamente ao centro metálico. (a) Projeção paralela a ligação $\text{O}4-\text{Cu}$; (b,c) projeções obtidas através da aplicação de uma rotação de 90° nos eixos perpendiculares a reta resultante da ligação $\text{O}4-\text{Cu}$.

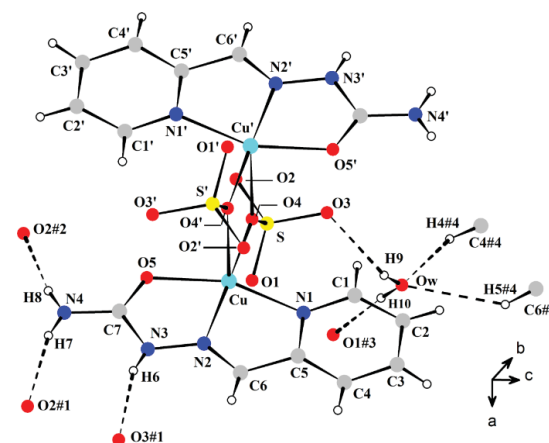


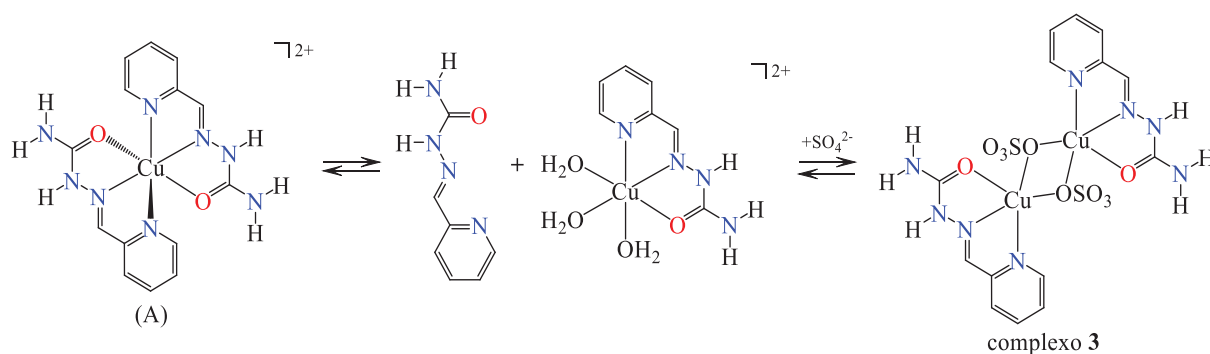
Figura 23. Visualização da estrutura 3D supramolecular do complexo **3** e as moléculas de H_2O de cristalização na direção $[010]$; código de simetria (\cdot): $-x+3/2, -y+1/2, -z$. O arranjo tridimensional inclui os vetores de base $[100]$, $[010]$ e $[001]$ via ligações de hidrogênio clássica $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ e $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ e não clássica $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (indicadas como linhas tracejadas). Átomos desenhados com raio arbitrário.

Tabela 5. Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio (Å, °) para o complexo **3**.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
Ow-H9 \cdots O1	0.78(4)	2.26(4)	2.967(4)	152(4)
Ow-H10 \cdots O1#3	0.75(3)	2.03(3)	2.795(4)	172(3)
C4#4-H4#4 \cdots Ow	0.89(3)	2.45(3)	3.258(4)	151(2)
C6#4-H5#4 \cdots Ow	0.92(3)	2.53(3)	3.283(3)	140(2)
N3-H6 \cdots O3#1	0.73(3)	2.01(3)	2.710(2)	162(3)
N4-H7 \cdots O2#1	0.80(3)	2.15(3)	2.928(2)	165(2)
N4-H8 \cdots O2#2	0.79(3)	2.12(3)	2.888(2)	166(3)

htscpy tende a formar complexos binucleares, tais como o $[(\text{Cu}(\text{htscpy})(\text{CH}_3\text{COO}))_2]$ e $[\{\text{Cu}(\text{htscpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2]$.^{44,74} Para este último, o complexo exibe uma ponte μ -oxo que liga os centros de Cu^{2+} , os quais apresentam uma geometria na forma de pirâmide de base quadrada. Dos cinco átomos coordenados, três são provenientes do ligante **htscpy** e fazem ligações com o íon central com comprimentos de Cu-S 2,279(1) Å; Cu-N(piridina) 2,024(2) Å e Cu-N(azometínico) 1,953(2) Å.⁷⁴

A partir dos resultados de XRD discutidos até o momento, fica evidente que a formação do complexo **3** resulta de um equilíbrio dissociativo da espécie mononuclear $[\text{Cu}(\text{hscpy})_2]^{2+}$ em solução, como apresentado no **Esquema 10**, uma vez que a obtenção do complexo dimérico se dá utilizando a espécie mononuclear $[\text{Cu}(\text{hscpy})_2]\text{SO}_4$ como material de partida. Logo, é plausível assumir que o processo inverso também ocorra, havendo sua dissociação do complexo **3**, quando dissolvido em água, formando a espécie mononuclear. Uma evidência que suporta essa afirmação é a de que quando o complexo **3** é dissolvido em água, a solução resultante apresenta uma coloração verde clara característica da espécie

**Esquema 5.** Esquematização da formação do complexo **3** através do complexo precursor mononuclear $[\text{Cu}(\text{hscpy})_2]\text{SO}_4$.

mononuclear. Dessa maneira, esse comportamento dificulta a realização de caracterizações do complexo **3** em solução, sendo as discussões desse sistema focadas em estudos no estado sólido.

7.6 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS COMPLEXOS **3** E **4**

Os espectros na região do UV-Vis para os complexos **3** e **4** no estado sólido mostram bandas alargadas e sem estrutura fina, **Figura 24(a e b)**, comportamento típico encontrado para complexos de cobre²⁺ em ambientes de baixa simetria. Três transições contribuem para este perfil, as quais, em ordem decrescente de energia, são: $E \rightarrow B_1$, $B_2 \rightarrow B_1$ e $A_1 \rightarrow B_1$, considerando uma simetria de pirâmide de base quadrada e uma simetria local ao redor do centro de cobre como sendo C_{4v} , como apresentado na **Figura 24(c)**. Através da decomposição utilizando gaussianas, chegou-se a um ajuste satisfatório dos espectros UV-Vis utilizando três transições centradas em 600, 763 e 972 nm para o complexo **3** e 568, 722 e 1060 nm para o

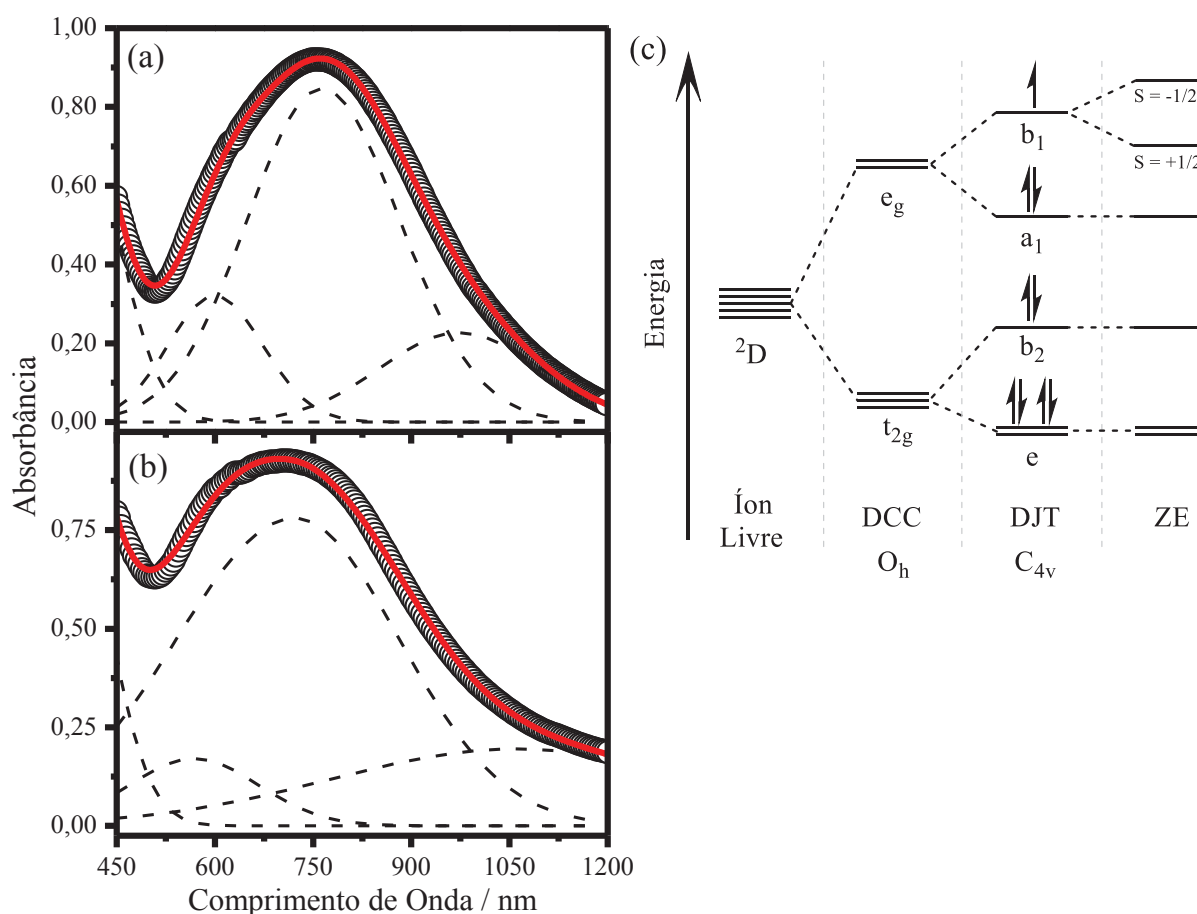


Figura 24. (○) Espectro de absorção no UV-Vis por reflectância difusa dos complexos (a) **3** e (b) **4**. (- - -) Gaussianas ajustadas. (—) Soma das curvas. (c) Diagrama qualitativo do desdobramento dos níveis de energia para uma configuração d^9 levando em consideração o efeito do desdobramento do campo cristalino (DCC), distorção Jahn-Teller (DJT) e ZE.

complexo **4**. A variação na posição destas, quando comparadas às posições das bandas de maior energia, revela um grau de distorção tetragonal diferente para cada um dos complexos. Este fenômeno está relacionado com o grau de DJT para os complexos **3** e **4** e as energias de estabilização Jahn-Teller (E_{JT}) associadas à estas distorções foram de 5144 e 4717 cm^{-1} , respectivamente.

7.7 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DOS COMPLEXOS **3** E **4**

As janelas de temperatura trabalhadas nas medidas de χ_M foram de 1,8 até 300 K para o complexo **3** e 1,8 a 400 K para **4**, com um campo magnético aplicado H de 10 kOe quando $T \geq 35$ K e 1 kOe quando $T < 35$ K como forma de reduzir os efeitos de saturação magnética. Os dados magnéticos foram corrigidos para as contribuições do porta amostra e do diamagnetismo intrínseco das amostras ($420,54 \cdot 10^{-6}$ e $391,96 \cdot 10^{-6}$ emu mol^{-1} para **3** e **4**, respectivamente), calculados através das constantes de Pascal⁷⁸.

Na **Figura 25(a1 e a2)** estão apresentados os gráficos de $\chi_M T$ em função da temperatura para os complexos **3** e **4**, respectivamente. A 300 K, os compostos apresentaram valores de $\chi_M T$ de 0,76 e 0,82 emu K mol^{-1} . Estes valores estão abaixo do esperado para espécies paramagnéticas com $S = 1$ e $g = 2,130$ ($1,134 \text{ emu K mol}^{-1}$), como complexos diméricos de Cu^{2+} . Caso seja considerada uma espécie que possua dois sistemas de spins com $S = 1/2$ e $g = 2$, isolados magneticamente de forma a não haver troca magnética, seria esperado um valor de $\chi_M T = 0,75 \text{ emu K mol}^{-1}$. Neste caso, é observado que os valores obtidos experimentalmente para os compostos **3** e **4** estão próximos deste valor, havendo uma ligeira divergência devido aos respectivos valores do tensor g serem diferentes de 2. Dessa forma, temos mais um indício de uma comunicação deficiente entre os átomos de Cu nos complexos **3** e **4**. Além disso, com o abaixamento da temperatura, é observado uma pequena redução do valor de $\chi_M T$ para ambos os complexos, as quais vão de 0,76 para 0,71 e 0,84 para 0,70 emu K mol^{-1} para **3** e **4**, respectivamente, **Figura 25(a.1)** e **(a.2)**. Isso indica um pequeno acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos, provavelmente proveniente de mecanismos dipolares intra e/ou intermoleculares.

Para os dois compostos, o melhor ajuste através dos mínimos-quadrados foi obtido utilizando a equação de Bleaney e Bowers, **Equação (6)**, para dois sistemas de spin isotrópicos com $S_{1,2} = 1/2$, derivada para o Hamiltoniano de troca de Heisenberg, **Equação (2)**, fazendo-se o ajuste simultâneo das curvas de $\chi_M T$ e χ_M versus T .⁵³

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \left[\frac{2}{3 + e^{\left(-\frac{2J}{k_B T}\right)}} \right] (1 - \rho) + \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \rho \quad (6)$$

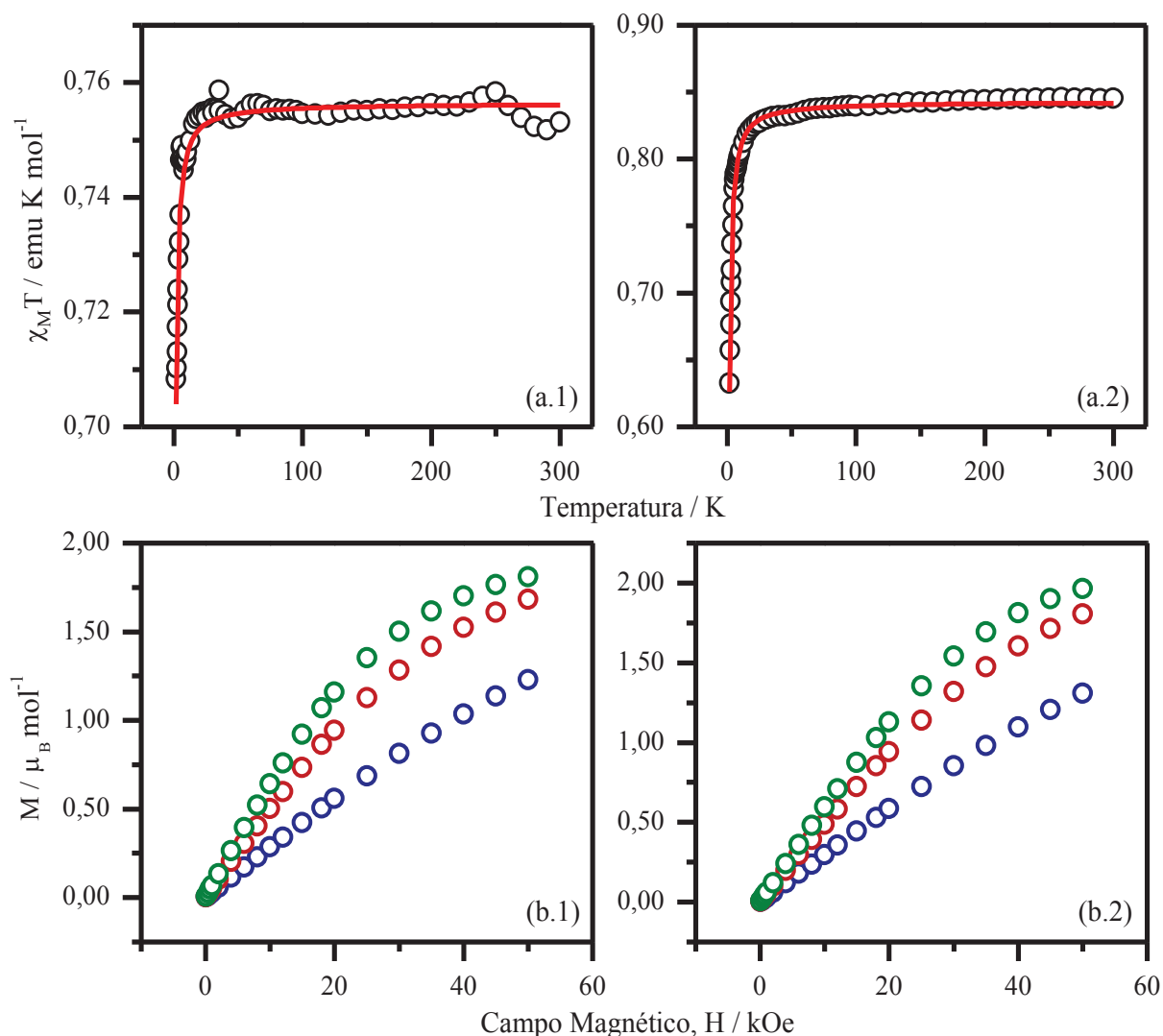


Figura 25. Gráficos da variação do produto $\chi_M T$ com a temperatura para os complexos (a.1) **3** e (a.2) **4**. Linhas vermelhas sólidas correspondem com o melhor ajuste de acordo com a Equação (6), a qual será melhor discutida no texto. Gráficos da magnetização (M) em função da intensidade do campo magnético (H) externo para os complexos (b.1) **3** e (b.2) **4**, nas temperaturas de (azul) 1,9, (vermelho) 2,5 e (verde) 4,5 K.

Na **Equação (6)**, N_A é a constante de Avogadro, g é o fator de Landé, também conhecido como fator- g isotrópico, μ_B é o magneton de Bohr, k_B a constante de Boltzmann e ρ a fração molar de impurezas paramagnéticas mononucleares. Os respectivos valores de J e g , obtidos através da simulação, foram de $-0,16(1) \text{ cm}^{-1}$ e $2,01(1)$ para o complexo **3**, e $-0,53(1) \text{ cm}^{-1}$ e $2,12(1)$ para o **4**. Para ambos, um melhor ajuste foi obtido quando $\rho = 0$,

revelando que a quantidade de impurezas mononucleares é irrelevante nas amostras analisadas. O comportamento antiferromagnético fraco para ambos os compostos é evidenciado pelos valores negativos e pequenos da constante de acoplamento J . Esses valores são concordantes para outros sistemas diméricos de Cu^{2+} pentacoordenado, e foram interpretados como sendo resultado de uma pobre interação entre os orbitais magnéticos d_{z^2} praticamente paralelos dos íons acoplados⁴⁴. Ensaios da magnetização versus campo magnético estão de acordo com os resultados até então discutidos, sendo obtidos valores de 1,80 e 1,97 $\mu_B \text{ mol}^{-1}$ a 50 kOe para os complexos **3** e **4**, respectivamente, entretanto, não é observada saturação na janela experimental utilizada, como pode ser observado a partir da **Figura 25(b.1)** e **(b.2)**.

Como forma de melhor entender o comportamento magnético observado para ambos os complexos, medidas de EPR e cálculos mecânicos quânticos foram realizados e serão tratados em mais detalhes na sequência.

7.8 ANÁLISE DE EPR DOS COMPLEXOS **3** E **4**

Os espectros de EPR de pó microcristalino, à temperatura ambiente, dos complexos **3** e **4** (**Figura 26(a1)** e **(a2)**, respectivamente), mostram um padrão característico de espécies mononucleares de Cu^{2+} com distorção axial. Esse resultado nos dá indícios da existência de uma sobreposição orbitalar deficiente entre os orbitais magnéticos no complexo dimérico, induzindo os centros metálicos de cobre a se comportarem como espécies isoladas, explicando, assim, o padrão característico de espécies de Cu^{2+} com $S = 1/2$ observado nos espectros. Outra constatação que suporta esta afirmação é a ausência de transições de campo metade em ambos os espectros, como pode ser visto nos gráficos inseridos na **Figura 26(a1)** e **(a2)**. Esta transição é observada para sistemas com $S = 1$, como é o caso de complexos binucleares de Cu onde exista comunicação efetiva entre os centros metálicos, como o resultado de transições proibidas com $\Delta m_s = |2|$, **Figura 27**. Ou seja, como não foram observadas essas transições para ambos os complexos estudados, temos mais um indício da comunicação deficiente entre os centros metálicos.

Os melhores ajustes através dos mínimos-quadrados dos dados experimentais de EPR resultaram nos seguintes valores principais para o tensor g das amostras (no estado sólido e à temperatura ambiente): $g_x = 2,034$, $g_y = 2,086$ e $g_z = 2,270$ para o complexo **3** e $g_x = 2,040$, $g_y = 2,069$ e $g_z = 2,222$ para o complexo **4** (**Tabela 6**). Além disso, os valores principais do tensor g para os complexos no estado sólido não variam apreciavelmente com a redução da temperatura, indicando que o complexo assume uma conformação com Jahn-Teller estático.

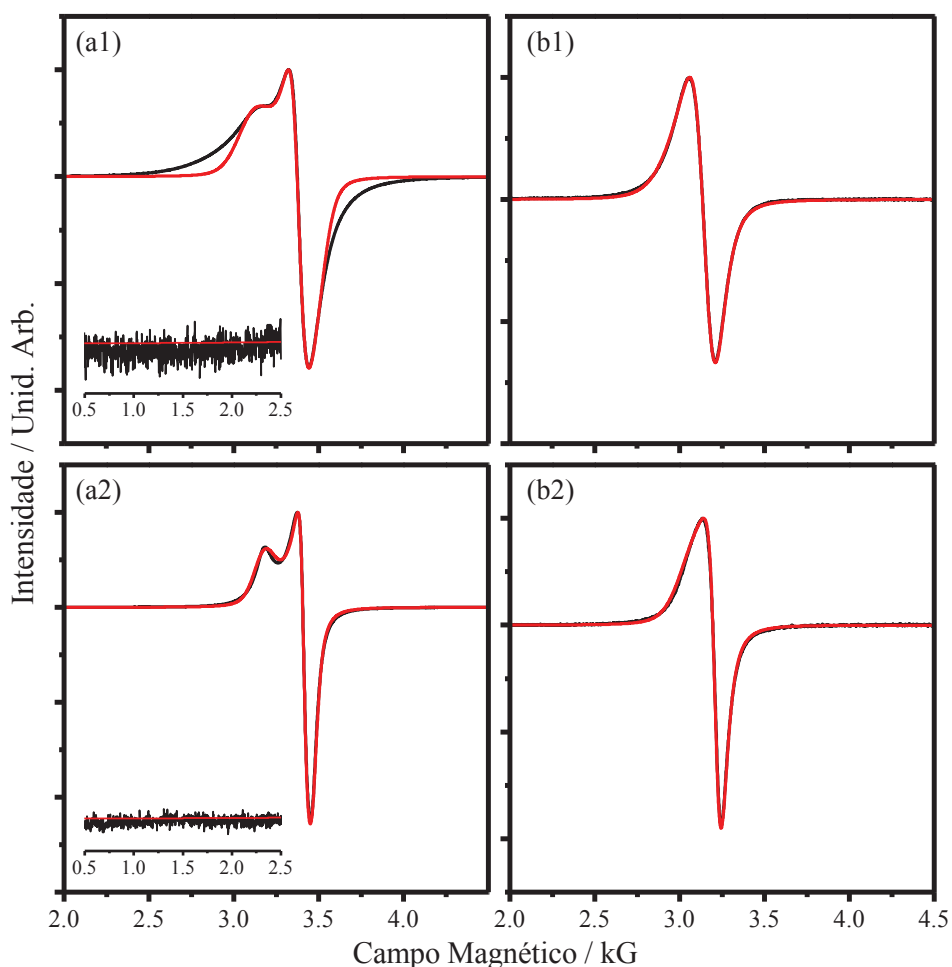


Figura 26. Espectros de EPR de (a1 e a2) pó e (b1 e b2) solução aquosa congelada dos complexos (a1 e b1) **3** e (a2 e b2) **4**. O espectro do sólido foi obtido à temperatura ambiente, enquanto que a solução foi congelada utilizando nitrogênio líquido (77 K). As linhas sólidas vermelhas correspondem aos melhores ajustes obtidos através do EasySpin.

Tabela 6. Parâmetros utilizados nas simulações dos espectros de EPR dos complexos **3** e **4**.

Composto	Estado da Amostra	Tensor giromagnético			
		g_x	g_y	g_z	g_{iso}
Complexo 3	Sólido ^a	2,034	2,086	2,270	2,130
	Sólido ^b	2,043	2,089	2,289	2,140
	Solução Congelada ^b	2,098	2,143	2,202	2,148
Complexo 4	Sólido ^a	2,040	2,069	2,222	2,110
	Sólido ^b	2,045	2,062	2,227	2,111
	Solução Congelada ^b	2,072	2,088	2,183	2,114

a = temperatura ambiente; b = 77 K

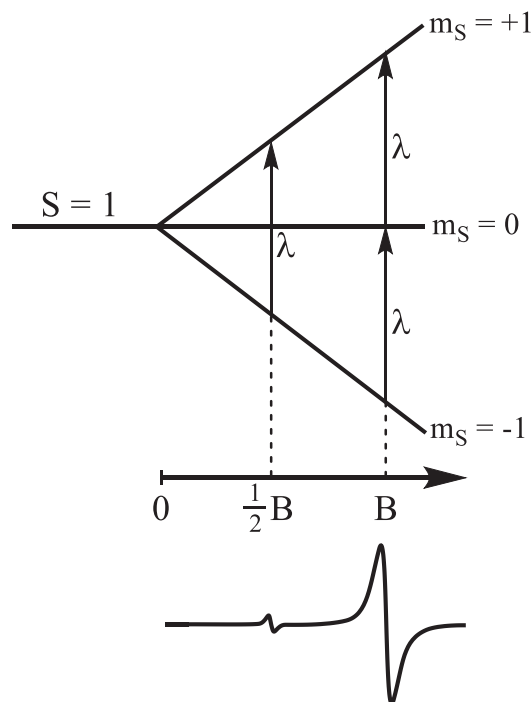


Figura 27. Gráfico do desdobramento causado pelo ZE em uma espécie com $S = 1$, onde é mostrado que radiação eletromagnética de comprimento de onda λ pode promover três transições de spin neste sistema, que dão origem a duas bandas no espectro de EPR. A de maior intensidade refere-se às transições permitidas entre os estados $m_s = -1 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow +1$, que ocorrem quando o campo magnético assume valor igual a B . Entretanto, mesmo que proibida por regras de seleção, a transição entre os estados $-1 \rightarrow +1$ é observada experimentalmente, porém com baixa intensidade. Ela ocorre quando o campo magnético assume um valor igual a metade de B , dando assim origem ao nome “transição de campo metade”, uma vez que a separação entre os estados de spin é linearmente dependente do campo magnético ao qual o sistema é submetido e dos valores de m_s .

Entretanto, os valores principais do tensor g para as soluções congeladas em etanol estão mais próximos do tensor g isotrópico (g_{iso}), indicando um certo grau de efeito Jahn-Teller dinâmico, em concordância com estudos passados⁷⁹. Ambos os espectros para as soluções congeladas dos complexos **1** e **2** (**Figura 26(b1)** e **(b2)**, respectivamente) mostraram um perfil bastante alargado se comparados aos espectros de pó. Para o complexo **3** os principais componentes do tensor g ($g_x = 2,098$, $g_y = 2,143$ e $g_z = 2,202$) possuem uma distribuição mais rômbrica, com aproximadamente a mesma separação os três valores. Esse comportamento pode ser resultado da parcial dissociação do complexo para formação de espécies mononucleares, mesmo em etanol, aliada ao fenômeno de DJT dinâmico que os complexos com **htscpy** apresentam.

Para o análogo com o **htscpy**, as mudanças espectroscópicas também são aparentes, porém mais sutis. O alargamento dos sinais é observado, mas os valores principais do tensor g mantêm-se com o comportamento axial, o que é indicado pelos valores de $g_x = 2,072$, $g_y = 2,088$ e $g_z = 2,183$. Isso está de acordo com aspectos experimentais, onde, na tentativa de obtenção de complexos de diferentes nuclearidades utilizando o ligante **htscpy** e Cu(II), apenas a espécie dimérica foi obtida, independente das metodologias empregadas.

Com esses resultados, temos mais indícios de que a comunicação entre os íons de cobre nas estruturas dos complexos **3** e **4** é deficiente, levando esses centros metálicos a se comportarem como entidades discretas. Como forma de melhor entender os motivos por trás desse comportamento, cálculos teóricos foram realizados a fim de nortear e aprofundar as discussões acerca desses sistemas.

7.9 CÁLCULOS QUÂNTICOS PARA OS COMPLEXOS 3 E 4

A otimização das estruturas foi realizada com a ajuda do software ORCA e um resumo das distâncias e ângulos de ligação está apresentado na **Tabela 7**. $O_{\mu 1}$ e $O_{\mu 2}$ são os oxigênios em ponte, S_{μ} é o átomo de enxofre nos sulfatos, N_{py} é o nitrogênio da piridina do ligante e N, O e S são os átomos doadores nos ligantes **hscpy** e **htscpy**. Todos os valores estão muito próximos dos valores obtidos experimentalmente pela técnica de XRD de monocristal, sendo o maior erro encontrado (de 8,25%) no ângulo $O_{\mu 1}-Cu-O_{\mu 2}$ para o complexo **3**.

Cálculos utilizando a abordagem de DFT com *broken symmetry* tem sido uma maneira popular de se determinar a constante de acoplamento (J) quando utilizado o Hamiltoniano de Heisenberg–Dirac–van Vleck, **Equação (2)** (página 55).⁸⁰ Nesse formalismo, tenta-se obter uma função de onda que quebre ambas as simetrias espacial e de spin do sistema estudado, para então ajustar um Hamiltoniano de spin associado as energias calculadas a partir dessas funções de onda. Isto permite o uso de funções de onda mais simples para descrever o problema associado a estados multiconfiguracionais (as funções de onda reais), que são mais difíceis de computar e compreender. O ajuste descrito acima resulta em parâmetros que podem ser utilizados para estimar os estados de spin puros e, conseqüentemente, os valores de J . Os valores de J foram calculados utilizando a formula de Yamaguchi⁸¹ (**Equação (7)**), onde $\langle E_{HS} \rangle$ e $\langle E_{BS} \rangle$ são as energias dos estados de alto spin (do inglês, *high spin*) e de *broken symmetry* e $\langle S_{HS}^2 \rangle$ e $\langle S_{BS}^2 \rangle$ são os valores esperados de spin para os estados de alto spin e de *broken symmetry*.

$$J = -\frac{(E_{HS} - E_{BS})}{\langle S_{HS}^2 \rangle - \langle S_{BS}^2 \rangle} \quad (7)$$

Os valores de J calculados estão apresentados na **Tabela 8**. Os valores encontrados para o complexo **2** estão em boa concordância com o valor experimental. Já para o complexo **3**, uma discrepância significativa é observada entre os valores experimental e calculados. Estes últimos re velam um acoplamento do tipo ferromagnético entre os centros metálicos, o que é contraditório com o que foi observado experimentalmente. Um caso semelhante de discrepância entre o resultado calculado e experimental foi discutido por Neese.⁸² Em seu trabalho, ele discute que J é determinado experimentalmente através da perda populacional térmica, sendo assim o sistema sempre se encontra em equilíbrio térmico e cada estado de spin é relaxado para sua própria geometria. Este não é o caso para a abordagem de *broken symmetry*, onde usualmente a geometria do estado de spin alto é a única utilizada. Dessa forma, a comparação

com resultados experimentais não é inequívoca e cálculos foram feitos utilizando a geometria molecular cristalográfica.

Os valores de J_{crist} obtidos utilizando as coordenadas cristalográficas são mais consistentes com os valores experimentais (-0.16 cm^{-1} para o complexo **3** e -0.53 cm^{-1} para o complexo **4**), exceto quando utilizado o funcional TPSSh. Estes resultados mostram a grande dependência existente da geometria molecular e do funcional utilizado nestes cálculos.

Os orbitais magnéticos foram determinados através da transformação do orbital correspondente (COT, do inglês *corresponding orbital transformation*),⁸³ onde, em uma solução não restrita, orbitais podem ser transformados de forma que cada orbital ocupado por um *spin-up* (α) tem uma sobreposição espacial não nula com pelo menos um orbital *spin-down* (β). Dessa maneira, olhando para a sobreposição espacial entre os orbitais α e β é possível determinar o par magnético de orbitais. Um par de spins duplamente ocupado teria idealmente uma sobreposição espacial igual a 1, mas a efeitos de polarização de spin produz pequenos desvios. Pares magnéticos não ortogonais possuem sobreposição espacial menor do que 1, de maneira que quanto mais próximo de zero, mais fraca é a interação magnética. Por outro lado, uma interação orbitalar forte é esperada quando a sobreposição se aproxima da unidade.

Tabela 7. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação experimentais e calculados para os complexos **3** e **4**.

	BP86/ Def2-TZVP	Experimental
Complexo 1		
Cu-O _{μ1}	2,264	2,259(1)
Cu-O _{μ2}	1,929	1,914(1)
Cu-N _{py}	2,046	2,007(1)
Cu-N	1,971	1,932(1)
Cu-O	2,143	1,994(1)
O _μ -S _μ	1,586	1,511(1)
N _{py} -Cu-O	154,71	159,36(6)
O _{μ1} -Cu-O _{μ2}	100,13	101,57(5)
Complexo 2		
Cu-O _{μ1}	2,318	2,306(2)
Cu-O _{μ2}	1,950	1,922(2)
Cu-N _{py}	2,068	1,953(2)
Cu-N	1,991	2,024(2)
Cu-S	2,350	2,279(1)
O _μ -S _μ	1,579	1,458(2)
N11-Cu-S	157,33	160,1(1)
O _{μ1} -Cu-O _{μ2}	101,05	102,7(1)

Tabela 8. Constantes de acoplamento J calculadas (em cm^{-1}) para os complexos **3** e **4** usando os três funcionais descritos anteriormente. Valores obtidos através das geometrias otimizadas (J_{otm}) e através da estrutura cristalina (J_{crist}).

Funcional	Complexo 3	Complexo 4
PBE0	$J_{otm} = 8,99$	$J_{otm} = -1,26$
	$J_{crist} = -0,23$	$J_{crist} = -3,57$
B3LYP	$J_{otm} = 13,68$	$J_{otm} = -0,69$
	$J_{crist} = -0,74$	$J_{crist} = -4,27$
TPSSh	$J_{otm} = 22,27$	$J_{otm} = -1,04$
	$J_{crist} = 1,78$	$J_{crist} = -8,04$

Para todos os funcionais utilizados, o par magnético para o complexo **3** é formado pelos orbitais α e β #162 (**Figura 28**, acima). A visualização destes orbitais nos revelam informações que ajudam no entendimento do porquê são observados baixos valores de J para o complexo **3**. Uma vez que os orbitais magnéticos estão deslocalizados sobre os planos dos ligantes, os quais estão distantes um do outro, é esperado que a troca magnética seja dificultada entre os elétrons nestes orbitais, resultando na baixa constante de acoplamento. A **Figura 29** traz a superfície de contorno dos orbitais α e β orientados paralelamente a normal do plano formado pelas pontes que ligam os centros de Cu(II), onde é o possível observar com mais clareza a falta de sobreposição e a distância entre esses orbitais. No complexo **4**, os orbitais magnéticos α e β são os de #170 (**Figura 28**, abaixo). Neste caso, a comunicação entre os estados de spin é favorecida, visto que os orbitais que constituem estes estados possuem mesma fase. Entretanto, o cenário permanece o mesmo, com orbitais deslocalizados em ambos os

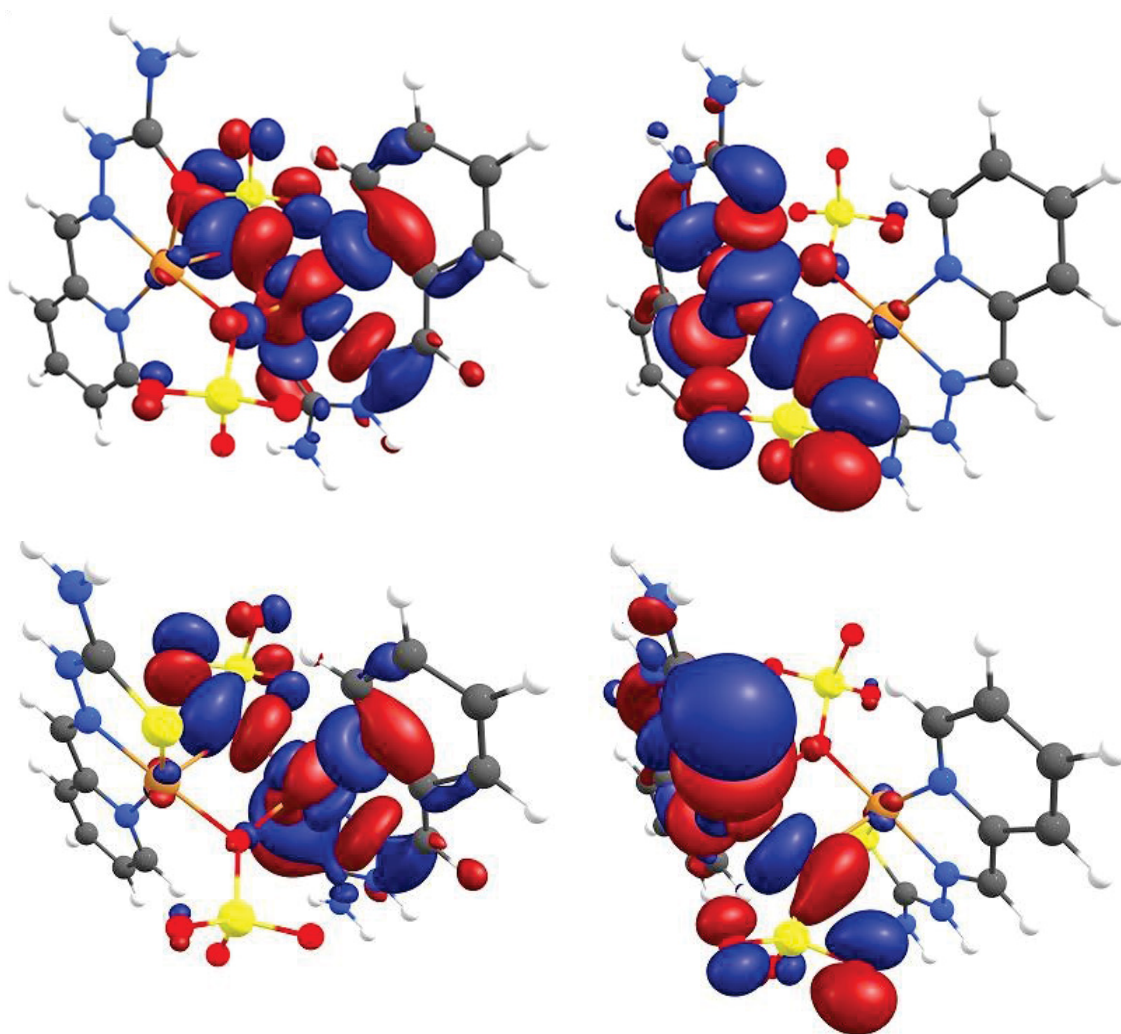


Figura 28. Gráfico de contorno dos orbitais magnéticos (esquerda) alfa e (direita) beta para os complexos (acima) **1** e (abaixo) **2**.

planos dos ligantes, distantes um do outro, sem sobreposição efetiva, favorecendo, assim, baixos valores de J .

Ademais, pode ser constatado que a constante J é intimamente dependente do ângulo feito entre Cu–O–Cu'. Nos dois casos (101,57(5) e 102,70(1) para os complexos **3** e **4**, respectivamente) os ângulos estão distantes a 90 °, o que já foi mostrado favorecer um comportamento antiferromagnético,⁵² concordando com os dados apresentados neste trabalho.

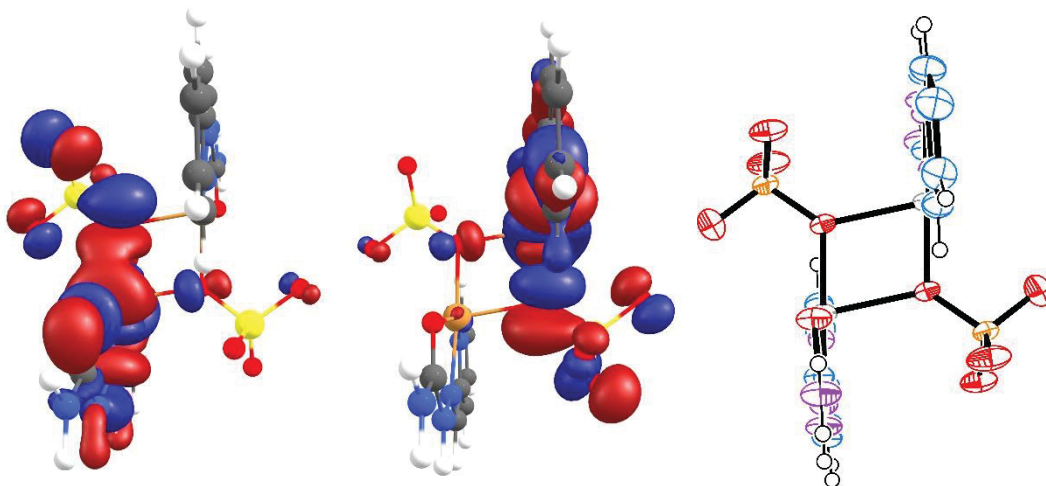


Figura 29. Gráficos de contorno dos orbitais magnéticos (esquerda) α e (centro) β para o complexo **3** visualizado na direção paralela a normal do plano formado pelas pontes Cu–O–Cu' e Cu'–O'–Cu. (direita) Projeção ORTEP do complexo **3** na mesma orientação das imagens citadas anteriormente.

8 CONCLUSÕES PARCIAIS

A obtenção de monocristais dos complexos mononucleares **1** e **2** foi realizada com sucesso. Foi observado que o controle do pH durante a reação entre o ligante **hscpy** e Cu(II) leva à formação de complexos com números de coordenação distintos, onde a adição de um ácido forte favorece a formação do complexo pentacoordenado. O ambiente de coordenação e as estabilidades dos dois compostos foi analisada através das técnicas de XRD de monocristal e cálculos de QTAIM e DFT.

A análise QTAIM corroborou a estrutura pentacoordenada do complexo **2**, mostrando a ausência de ligação Cu–O em uma das unidades do ligante **hscpy**. Os dados energéticos das ligações Cu–ligante obtidas através desse método mostram que a ausência da ligação Cu–O é compensada por um aumento da força das demais ligações Cu–ligante. Adicionalmente, foi também mostrado que, quando progredimos na família dos metais da primeira série de transição para os complexos de composição $[M(N,N',O\text{-hscpy})_2]$, é observado o aumento da força das ligações M–N, acompanhado de uma diminuição na força das ligações M–O no complexo **1**. Além disso, a ordem de estabilidade relativa mostrou uma boa correlação com o aumento do campo cristalino ao longo da série, com um máximo observado para o complexo de Cu(II), em concordância com o efeito de distorção tetragonal previsto por DJT.

Cálculos de DFT revelaram que o complexo catiônico **1** é $-3,58 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável termodinamicamente que o complexo **2**. A mesma tendência foi observada nas interações do complexo catiônico com dois íons formando assim suas espécies neutras do tipo C_1A_2 . Entretanto, existe uma grande influência das águas de cristalização na estabilidade dos complexos, sendo a estrutura do complexo **1** mais sensível a ação dessas. Esses resultados são capazes de explicar a formação do complexo **1**, hexacoordenado, quando dissolvemos o complexo **2**.

Ademais, apesar de ter sido determinado que a geometria da esfera de coordenação não desempenha um papel significativo na energia de estabilização dos complexos, os resultados apresentados discutem em termos energéticos a relação entre o ambiente de coordenação e a estrutura cristalina dos compostos, fazendo-se possível um entendimento mais profundo da relação entre os dois, tema central de estudo na área da engenharia de cristais inorgânicos.

Foi preparado com sucesso o complexo binuclear de Cu^{2+} utilizando o ligante **hscpy**, $[\{\text{Cu}(N,N',O\text{-hscpy})(\mu\text{-SO}_4)\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, através de ensaios de cristalização, os quais deram origem a complexos com diferentes estruturas, evidenciando a versatilidade do ligante **hscpy**.

Observou-se que o complexo binuclear é estabilizado devido a um arranjo tridimensional de ligações de hidrogênio intermoleculares. Os dois íons de cobre estão em uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida e são ligados por dois grupos sulfato em ponte.

Medidas magnéticas revelaram uma interação antiferromagnética fraca entre os íons de cobre, provavelmente resultado de um mecanismo de troca dipolar intra e intermoleculares. Comparações feitas com o análogo utilizando o ligante **htscpy** mostraram que a coordenação com oxigênio ou enxofre não afeta significativamente o comportamento magnético dos centros de cobre.

Cálculos teóricos mostraram uma orientação favorecida dos orbitais magnéticos deslocalizados sobre os planos dos ligantes e com uma orientação espacial desfavorável para a troca magnética entre os centros de cobre. Estes resultados são concordantes com os baixos valores de J , visto que isto levaria a uma baixa interação entre os elétrons desemparelhados existentes no complexo.

No geral, os resultados apresentados para os compostos **3** e **4** mostram um bom exemplo de correlação magneto-estrutural.

CAPÍTULO 2

Semicarbazona e seus Complexos com Lantanídeos:
Caracterização Magneto-Estrutural

9 INTRODUÇÃO

9.1 A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DOS LANTANÍDEOS

Adicionalmente ao que foi discutido no capítulo anterior, o fenômeno de tautomeria e equilíbrio ácido/base observado para o ligante **hscpy** é interessante no sentido de que permite, através de ajustes nas condições reacionais, a manipulação da estrutura do ligante, podendo-se assim mudar suas propriedades coordenantes, como visto para o caso dos complexos penta e hexacoordenado de cobre, ampliando a variedade de complexos que podem ser sintetizados. Como também, uma vez formados, o controle do ambiente no qual se encontram pode influenciar suas propriedades. Esta é uma característica de interesse quando são visadas aplicações como, por exemplo, sensores luminescentes sensíveis ao pH⁸⁴⁻⁸⁸ ou portões lógicos moleculares⁸⁹⁻⁹¹. Para a primeira, íons de lantanídeos são utilizados para este fim, visto suas propriedades espectroscópicas e magnéticas ímpares, as quais têm atraído a atenção de muitos pesquisadores. Além destas, sua reatividade e estruturas marcadas por possuírem alta carga e variedade de número de coordenação, permite, também, a potencial aplicação dos compostos de coordenação com íons do bloco f em reagentes de contraste para imagens por ressonância magnética, sensores luminescentes e catálise.⁹²⁻¹⁰⁶

Complexos baseados em metais do bloco f apresentam uma ampla faixa de número de coordenação, podendo ir de dois, como exemplo complexos de Eu e Yb na forma $[\text{Ln}(\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$, até doze.¹⁰⁷ Entretanto, na maioria das vezes, números de coordenação de oito a doze são observados, fenômeno que tem explicação baseada nos maiores raios iônicos dos íons trivalentes dos lantanídeos quando comparados aos íons do bloco d. Experimentalmente é constatado que quando são utilizados ligantes monodentados, complexos com um número de coordenação de oito ou nove são obtidos. Já, com a utilização de ligantes polidentados, esse valor se eleva até doze.¹⁰⁷ A **Figura 30** traz exemplos de complexos com diferentes íons de lantanídeos com diferentes números de coordenação. De maneira geral, a geometria da esfera de coordenação dos complexos com lantanídeos é difícil de ser prevista, uma vez que as ligações formadas entre os ligantes e o centro metálico são de caráter predominantemente iônico, não orientada, fazendo com que a disposição espacial dos ligantes em torno do metal seja altamente dependente da natureza destes, principalmente de seus volumes e interações intermoleculares. Devido a estes fatores, no início dos estudos de compostos de coordenação com íons do bloco f, pesquisadores sofriam com a imprecisão das

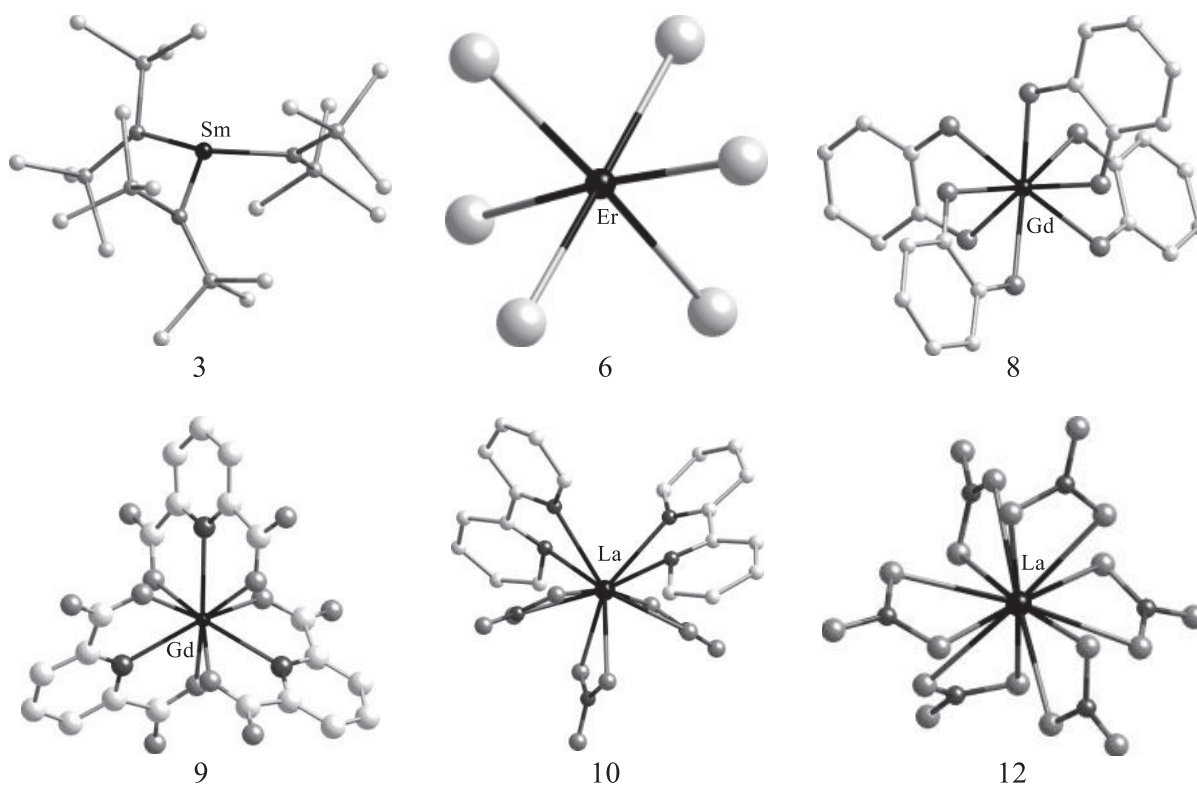


Figura 30. Exemplos de geometrias com diferentes números de coordenação para complexos utilizando íons trivalentes de lantanídeos. Os complexos apresentados são: $[\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$; $[\text{ErCl}_6]^{3-}$; $[\text{Gd}(\text{catecolato})_4]^{5-}$; $[\text{Ln}(\text{dipic})_3]^{3-}$ (dipic = piridina-2,6-dicarboxilato); $[\text{La}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3]$; $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$. Estruturas retiradas da referência 107.

previsões acerca de propriedades estruturais, fato que, geralmente, levava a má interpretação de resultados, culminando em conclusões erradas. Nesse cenário, a técnica de XRD de monocristal foi, e é, de fundamental importância para o esclarecimento estrutural destas espécies. Tendo isso em mente, não é de se admirar que a pesquisa com metais do bloco f teve uma grande ascensão a partir da segunda metade do século XX, paralelamente ao desenvolvimento de técnicas mais sofisticadas de análise de difração de raios-X e métodos de tratamento de dados mais eficientes.

Apesar de seu grande raio, os íons altamente carregados dos lantanídeos(III) se comportam como ácidos duros, favorecendo ligações com oxigênio e nitrogênio em detrimento a enxofre ou fósforo,¹⁰⁷ o que justifica o inicial interesse da utilização do ligante **hscpy** na confecção de complexos com íons do bloco f e, ao mesmo tempo, explica o insucesso em ensaios preliminares da utilização do ligante análogo de enxofre **htscpy** em tentativas de coordenação. Neste sentido e em função dos bons resultados obtidos pelo grupo na investigação

da química de coordenação do ligante **hscpy** com íons de metais da primeira série de transição, temos interesse na expansão da química de complexos de Ln^{3+} com os ligantes semicarbazona.

9.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS ELEMENTOS DO BLOCO F

Para melhor entendermos as propriedades químicas, espectroscópicas e magnéticas dos elementos do bloco f, necessitamos, primeiramente, observar a configuração eletrônica mais comum do estado fundamental destes elementos, a qual pode ser genericamente descrita como $[\text{Kr}]4d^{10}4f^n5s^25p^66s^2$. Quando em seu estado de oxidação mais comum (3+), a configuração dos respectivos íons dos lantanídeos se reduz a $[\text{Kr}]4d^{10}4f^{n-1}5s^25p^6$. Historicamente, foi observado experimentalmente que a química desta classe de íons é muito semelhante à observada para os íons das famílias 1 e 2 da tabela periódica, caracterizada por interações predominantemente iônicas e por um perfil espectroscópico pouco sensível ao ambiente químico.¹⁰⁸ Esse comportamento dos íons de lantanídeos é atribuído ao caráter interno dos orbitais 4f. Na **Figura 31**, é apresentado o gráfico da densidade de carga radial em função do raio atômico dos orbitais 4f, 5s, 5p e 6s de um átomo de cério¹⁰⁹, onde é possível observar que a densidade de carga para os elétrons nos orbitais 4f se concentra mais próxima ao núcleo quando comparada as densidades para elétrons nos orbitais 5s, 5p e 6s. Como consequência, os elétrons 4f dos lantanídeos, como também de seus íons, não estão disponíveis para formação de ligações de maior caráter covalente, como também são pouco suscetíveis a perturbações do campo cristalino derivado da presença de ligantes em sua esfera de coordenação, visto a presença de uma forte blindagem eletrônica causada pelos elétrons nos orbitais totalmente preenchidos mais externos 5s e 5p. Dessa forma, entende-se a origem da comparação entre as propriedades dos íons Ln^{3+} com os íons de elementos das famílias dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos, que apresentam configuração eletrônica Ns^nNp^6 .

De fato, as propriedades espectroscópicas dos íons de lantanídeos são pouco alteradas frente a presença de campo cristalino oriundo da coordenação, comportamento que se distingue

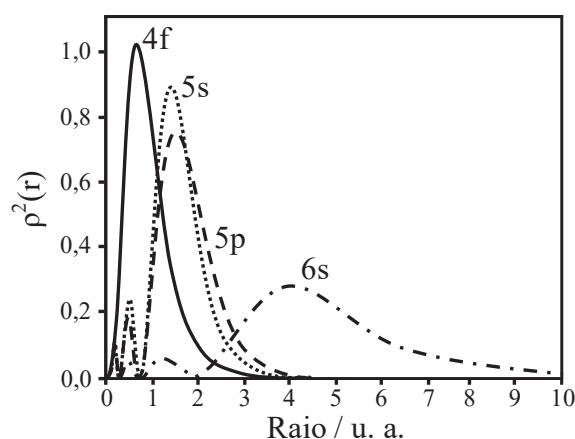


Figura 31. Densidade de carga radial em função do raio para elétrons nos orbitais 6s, 5s, 5p e 4f de um átomo de Ce. Adaptado da referência 109.

enormemente do observado para os íons dos metais da primeira série de transição. Apesar disso, a série de lantanídeos apresenta respostas espectroscópicas muito ricas e complexas. Como exemplo disto, e do imenso interesse que estes sistemas têm causado na comunidade acadêmica, em 1937, J. H. Van Vleck¹¹⁰ escreveu um artigo intitulado *The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids* no qual ele descreve interpretações mais precisas acerca da estrutura eletrônica e dos espectros de absorção e emissão dos íons Ln^{3+} , definindo que o estado fundamental destes tem relação com o preenchimento dos orbitais 4f e, como consequência, as transições observadas em seus espectros devem estar relacionadas com transições $f \rightarrow f$.

Quando os orbitais 4f são preenchidos com n elétrons, há uma vasta gama de possibilidades de arranjos que estes podem assumir. Esses diferentes arranjos dão origem a diferentes microestados, aos quais estão relacionados um número quântico de momento angular orbital e de spin, L e S , respectivamente, com ordenamento energético governado por forças eletrostáticas de repulsão intereletrônica. O número de microestados para n elétrons distribuídos em x orbitais pode ser calculado através da combinação descrita pela Equação (8).

$$C_n^{2x} = \frac{2x!}{n!(2x-n)!} \quad (8)$$

A partir desta equação, onde x é igual 7 para orbitais f, constata-se que o número de microestados se inicia em 14 quando $n = 1$ (La, Ce^{3+}), aumentando até atingir um máximo de 3432 para $n = 7$ (Eu, Eu^{2+} , Gd^{3+}), voltando a diminuir até $n = 13$ (Tm, Yb^{3+}). Os elementos com nenhum ou quatorze elétrons em seus orbitais 4f possuem somente microestados de termo 1S . A partir da **Figura 32**, onde é apresentado um diagrama parcial de níveis de energia para os íons Ln^{3+} , é possível observar a complexidade que esses sistemas apresentam.¹¹¹

Neste diagrama cada microestado está associado a um termo espectroscópico, que é definido a partir dos valores dos números quânticos S , L , e J , e expresso da seguinte forma:

$$^{2S+1}L_J$$

O termo J está relacionado com o fenômeno conhecido como acoplamento spin-orbita (SOC, do inglês *spin-orbit coupling*), ou acoplamento Russel-Saunders, que é o responsável pelo acoplamento entre os momentos angulares orbital e de spin para geração de um novo conjunto de números quânticos J , momento angular total, e m_J , momento angular magnético total, sendo o primeiro a combinação linear dos números quânticos S e L (conhecidamente como a série de Clebsch-Gordan). Como exemplo, o termo espectroscópico para o estado fundamental do íon de Tb^{3+} , de configuração $[\text{Xe}]4f^8$, é 7F_6 . A partir deste é possível inferir que um íon neste

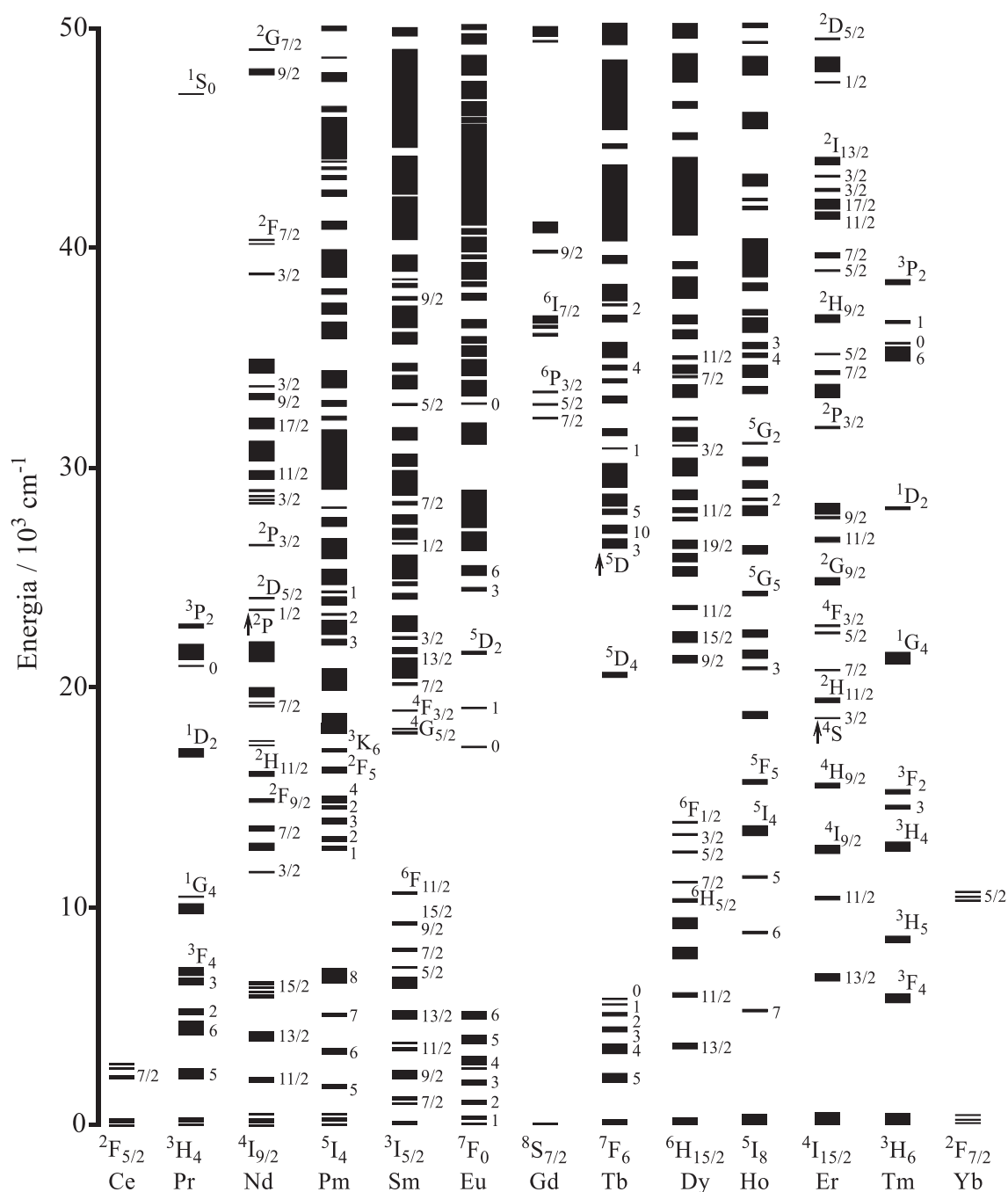


Figura 32. Diagrama parcial dos níveis de energia para íons Ln^{3+} dopados em um cristal de baixa simetria de LaF_3 . Diagrama retirado da referência 108.

estado possui seis elétrons desemparelhados, $S = 3$, e que a distribuição dos elétrons nos orbitais f resulta em um momento angular orbital total $L = 3$. Como m_S e m_L são ditos não serem “bons números quânticos” visto a presença do SOC, o sistema é melhor descrito a partir dos números quânticos J e m_J , que nos informam que em uma configuração com $J = 6$ existe a presença de sete estados de $m_J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ e 0 energeticamente degenerados, caso não perturbados. Esta nomenclatura dos estados a partir de seus termos é especialmente útil quando tratadas

discussões acerca de regras de seleção de transições eletrônicas e as respostas magnéticas frente a ensaios com corrente direta ou alternada.

Além das propriedades espectroscópicas dos elementos do bloco f, uma segunda característica que atrai atenção é o alto valor de S que seus íons apresentam, o que, aliado a um fenômeno de distribuição anisotrópica de densidade eletrônica, lhes conferem propriedades magnéticas ímpares, de grande aplicabilidade em spintrônica,^{112,113} armazenamento quântico e computação quântica.¹¹⁴⁻¹¹⁷

9.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ELEMENTOS DO BLOCO F

Como forma de melhorar o entendimento das propriedades magnéticas dos lantanídeos e seus íons trivalentes, necessitamos avaliar quais as forças, e suas intensidades relativas, que agem sobre os elétrons que estão preenchendo os orbitais f destas espécies. Com o preenchimento sequencial destes, forças resultantes de repulsão eletrostática (ou repulsão Coulombica) entre os elétrons equivalentes separam os estados energéticos em novos conjuntos, cada um associado a um termo espectroscópico. Essa primeira separação é caracterizada apenas pelos números quânticos L e S e é a de maior intensidade (até 10^5 cm^{-1}).⁷² Dentro de “cada termo” existem $(2L + 1)(2S + 1)$ estados degenerados que podem ser distinguidos pelos números quânticos m_L e m_S .

A degenerescência de cada conjunto de estados é adicionalmente quebrada através do SOC. Para os lantanídeos, este acoplamento desdobra os estados de energia na ordem de 10^3 cm^{-1} .⁷² Vale reforçar que os novos estados energéticos agora passam a ser descritos, além de L e S, também a partir do número quântico do momento angular total, J, e dentro desses novos conjuntos existem $(2J + 1)$ estados degenerados que podem ser distinguidos através da projeção m_J , chamado de momento angular magnético total.

Como desdobramento final, temos aqueles causados devido a perturbações provenientes do ambiente químico em que os as espécies magnéticas estão inseridas, no nosso caso, o ambiente de coordenação. Para os íons do bloco f, essa interação é muito fraca devido ao caráter interno dos orbitais f, chegando a valores de 10^2 cm^{-1} .⁷² Comumente, esse efeito recebe o nome de “desdobramento de campo-zero” (ZFS, do inglês zero-field splitting), visto que o desdobramento ocorre mesmo na ausência de campo magnético externo. Entretanto, se levarmos em consideração a definição de ZFS, o efeito da repulsão eletrônica e o SOC também se enquadrariam nessa classe. Mas, como forma de simplificação e maior clareza, nomearemos

daqui para frente somente os efeitos oriundos do campo cristalino como ZFS. A **Figura 33** traz um diagrama de energias para o íon de Dy^{3+} mostrando os efeitos de cada desdobramento e sua intensidade.

As propriedades magnéticas de espécies paramagnéticas com S maior do que $1/2$ são comumente parametrizadas utilizando o familiar tensor g , como também os termos D e E , os quais descrevem os efeitos originados do ZFS, ou seja, influências associadas ao campo cristalino gerado pela presença de ligantes na esfera de coordenação dos metais. Para os metais da primeira série de transição, os termos D e E são geralmente muito altos, uma vez que os elétrons d ocupam camadas mais externas e, portanto, são muito mais sensíveis a perturbação causada pelo campo cristalino. Nesse caso, ocorre uma diminuição significativa do momento angular orbital, que, por sua vez, reduz também o efeito do SOC para íons do bloco d . Para os íons de lantanídeos, visto que seus elétrons f são internos e, portanto, pouco sensíveis ao campo cristalino, a diminuição do momento angular orbital não ocorre como resultado da coordenação, tornando os termos de SOC predominantes. Entretanto, mesmo que de menor intensidade, os ZFS são muito importantes para a discussão das propriedades magnéticas dos íons de lantanídeos e serão tratadas melhor a seguir.

Posto isso, como resultado dos desdobramentos ocasionados pelo SOC e ZFS, e levando em consideração a natureza dos próprios orbitais f , é observada que a distribuição de densidade eletrônica nos íons de lantanídeos é anisotrópica. Dependendo de sua configuração, a densidade eletrônica em volta dos íons de lantanídeos pode se distribuir de forma prolato (alongada no eixo z), oblato (achatado no eixo z) ou esférica (isotrópica), como mostrado na **Figura 34**.¹¹⁸⁻¹²⁰

Como resultado dessa distribuição desigual de densidade eletrônica, alguns dos íons de lantanídeos mostram uma capacidade de reter magnetização mesmo na ausência de campo magnético externo, possuindo altas barreiras energéticas frente a inversão da magnetização,

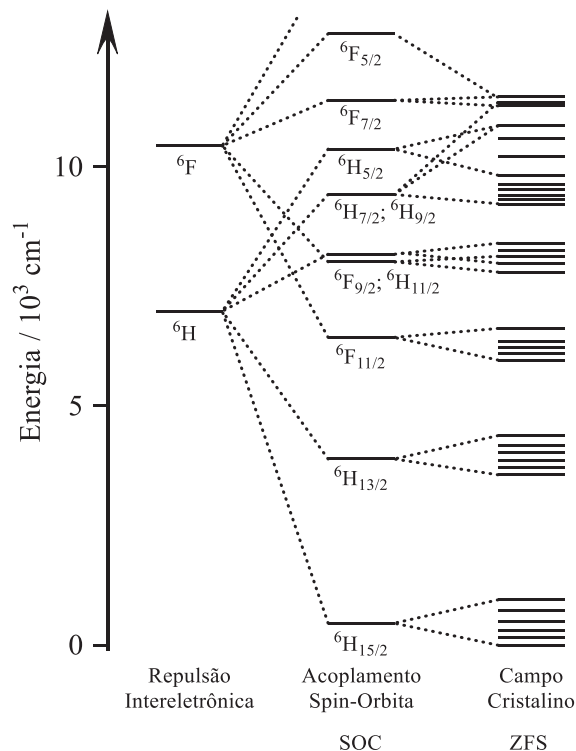


Figura 33. Diagrama parcial dos níveis de energia para um íon de Dy^{3+} exemplificando os diversos desdobramentos que ocorrem. Diagrama retirado da referência 108.

sendo então possível sua utilização na confecção de magneto de uma molécula (SMM, do inglês *single molecule magnet*) ou magneto de um íon (SIM, do inglês *single ion magnets*). Dentro da área do magnetismo, o estudo acerca de SMMs e SIMs teve seu início depois que pesquisadores constataram que um complexo dodecanuclear de Mn, conhecido desde então como Mn₁₂,¹²¹ possuía a capacidade de reter sua magnetização em escala molecular, na temperatura de He líquido, após a aplicação de um campo

magnético externo ter sido cessada. Desde então, pesquisadores dedicaram esforços na procura de complexos que tivessem tal propriedade a temperaturas mais elevadas. Nesse cenário, Ishikawa e colaboradores¹²² obtiveram complexos mononucleares de íons de lantanídeos e ftalocianinas com propriedades de SMM, com barreiras energéticas para a inversão da magnetização consideravelmente maiores do que as até então observadas para os complexos polinucleares de metais de transição. Aliando essa propriedade à facilidade sintética e estabilidade, uma nova era na área de SMM foi iniciada. O motivo estrutural para essa alta barreira energética é a forma de “sanduíche” que o complexo adquire, onde o centro metálico é acomodado entre duas unidades do ligante ftalocianina, obtendo assim uma geometria cúbica antiprismática de simetria D_{4d}, **Figura 35(a)**. Nesse cenário, os ligantes dão um caráter axial ao campo cristalino, como representado na **Figura 35(b)**, estabilizando os estados com maior momento magnético angular total e desestabilizando aqueles com menor. Isso resulta em um aumento na barreira energética para a inversão da magnetização, Δ , **Figura 36**. Como resultado, processos de relaxação térmica são desfavorecidos, aumentando o tempo de relaxação do sistema. Para o caso de complexos utilizando íons dos elementos do bloco *f*, a **Equação (9)** descreve o tamanho da barreira energética para a inversão da magnetização.¹¹³

$$\Delta = |D|J^2 \quad (9)$$

Nesta, $|D|$ é o componente do ZFS, associado ao campo cristalino no qual o sistema está inserido e J^2 é o número quântico do momento angular total do sistema. Assim, as estratégias para a obtenção de materiais com a relaxação lenta da magnetização podem abordar a obtenção de

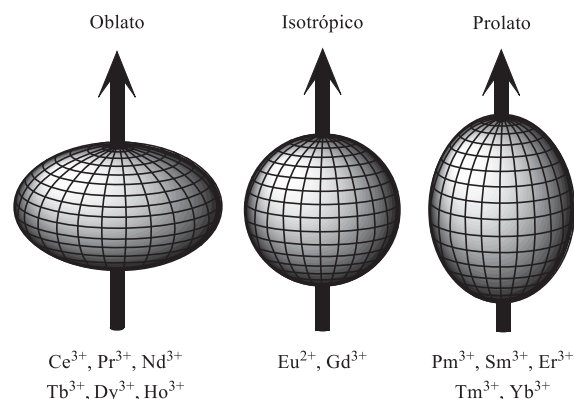


Figura 34. Esquematização qualitativa da distribuição de densidade eletrônica resultante do preenchimento dos orbitais *f* para os íons da série dos lantanídeos.

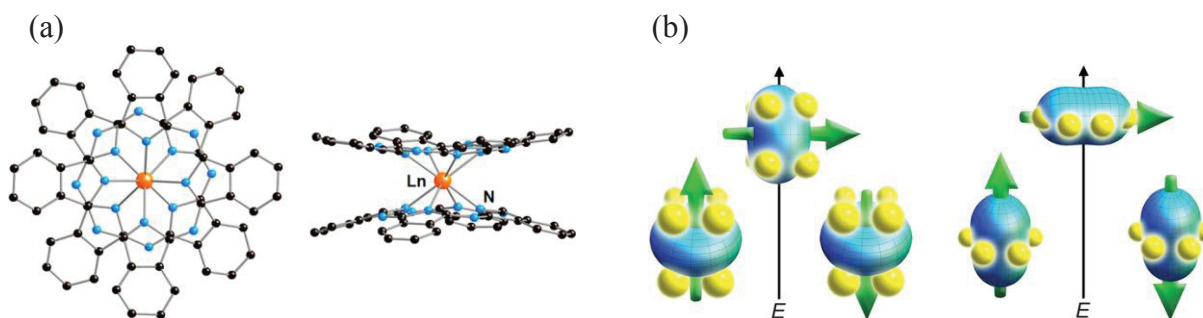


Figura 35. (a) Exemplo de compostos de coordenação do tipo “sanduíche” utilizando ftalocianinas e íons de lantanídeos. (b) Representação de configurações de alta e baixa energia para as densidades eletrônica dos orbitais f , na forma oblato e prolato, em relação ao campo cristalino originado do ambiente de coordenação. A seta verde corresponde a orientação do momento angular total, J . Para uma distribuição oblata da densidade eletrônica, a coordenação na forma de “sanduíche” minimiza a energia do estado com maior momento angular magnético, $m_J = J$. Para a distribuição prolata, ligantes que favorecem a criação de um campo cristalino equatorial desestabilizam a energia dos estados com $m_J = \pm J$. Imagens retiradas da referência 122.

compostos de coordenação com altos valores de J ou procurar obter complexos que possuam geometrias adequadas em torno dos íons centrais para aumentar os valores de $|D|$. Atualmente, esta última abordagem tem sido mais explorada do que a primeira, tendo em vista os avanços e sucessos obtidos em sistemas de baixa nuclearidade utilizando íons lantanídeos.¹¹⁵

Uma vez magnetizados, os sistemas podem sofrer relaxação por diversos caminhos, como forma de

reestabelecer o equilíbrio populacional entre os estados de spins. Dentre esses, podemos separar os processos de relaxação em dois grupos, aqueles ditos relaxamentos termicamente dependentes, composto pelos processos direto, Raman de 1ª ordem (van Vleck), Orbach e Raman de 2ª ordem, e termicamente independentes, composto por processos de QTM.¹²³ A **Figura 37** traz uma representação esquemática dos processos de relaxação termicamente dependentes. Vale salientar que a eficiência, como também o grau de dependência com a temperatura, desses processos vai depender se o íon em questão possui um momento angular

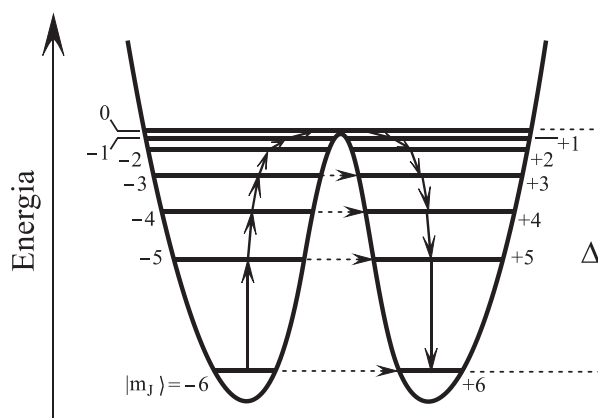


Figura 36. Duplo poço de potencial qualitativo para uma espécie paramagnética com $S = 6$. Setas cheias indicam transições spin-fônon e tracejadas tunelamento quântico da magnetização (QTM, do inglês *quantum tunneling of magnetization*).

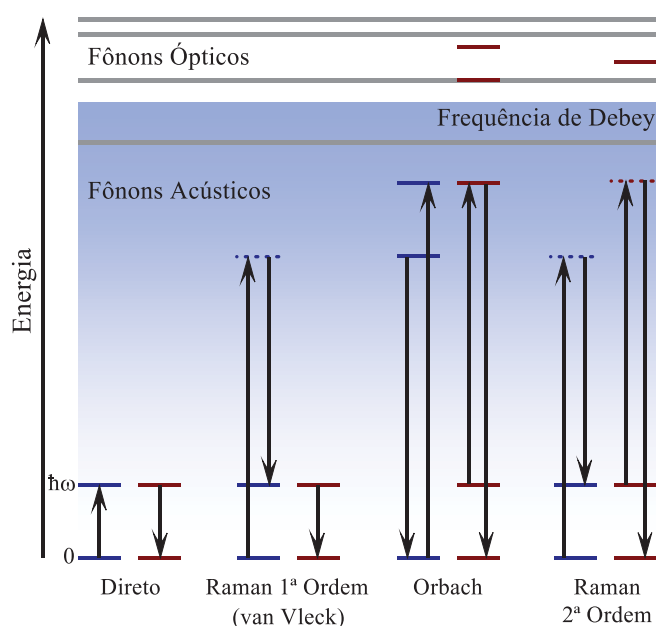


Figura 37. Esquematização dos diferentes processos de relaxação termicamente dependentes (spin-rede). As linhas azuis indicam os níveis energéticos da rede, enquanto as vermelhas são os níveis dos íons de lantanídeos sob o efeito de um campo cristalino. A região de sombreamento azulado representa o crescimento da densidade de fônons em estados de maior energia e o limite de corte quando alcançada a frequência de Debye. O processo Orbach é aqui representado como duas transições diretas consecutivas, em vez de um processo Raman ressonante. A coincidência entre um nível de energia do lantanídeo com a energia de um fônon óptico (linha cinza) indica que esses fônons podem estar envolvidos em processos do tipo Orbach. Imagem adaptada da referência 123.

semi-inteiro (íons de Kramer, como o caso do Dy^{3+} , $J = 15/2$) ou momento angular inteiro (íons não Kramer, como o Tb^{3+} , $J = 6$).

Quando um sistema é submetido a um campo magnético externo, é criada uma pequena diferença de energia entre os pares de estados com mesmo momento angular magnético de spin, $\pm m_J$. Logo, durante uma transição entre estados de spin, energia deve ser trocada entre a rede e o sistema como forma de satisfazer a lei de conservação da energia. Os processos onde ocorre essa transferência de energia entre a espécie magnética e a rede recebem o nome de relaxação spin-rede.

Dentre os processos já citados, o primeiro a ser tratado é intitulado como processo direto. Neste, ocorre a transição direta entre os estados de spin do sistema, resultando na inversão do seu estado de spin (do inglês, *spin-flip*), e a energia liberada devido a diferença de energia entre eles é absorvida pela rede na forma de um quantum de vibração da rede com largos comprimentos de onda, também conhecido como fônon (acústico).¹²³⁻¹²⁶ Vale ressaltar que a densidade de fônons nos estados capazes de promover este tipo de transição é muito pequena, principalmente acima da temperatura de hélio líquido. Nesse cenário, processos conhecidos como de duplo-fônons (do inglês *two-phonons*) passam a ter maior relevância, visto possuírem uma maior densidade de estados nestas condições.

No processo Raman de 1ª ordem (van Vleck) de relaxação da magnetização, a energia liberada na inversão de spins do sistema magnético é absorvida pela sobreposição de dois fônons que possuem uma diferença entre suas frequências exatamente igual à energia liberada. Este mecanismo pode ser visto como um processo de duplo-fônon com um estado intermediário

imaginário da rede. Para o Raman de 2ª ordem, não apenas a rede, mas também o sistema de spins faz a transição através de um estado imaginário.¹²³⁻¹²⁶

O processo Orbach é utilizado para descrever sistemas que são ditos sofrer relaxação termicamente assistida.¹²⁷ Neste, é necessário que o íon de lantanídeo possua dois estados degenerados de baixa energia, juntamente com um estado excitado que encontra-se acima do estado fundamental por um valor Δ . Quando um íon de lantanídeo em seu estado de baixa energia $m_J = +J$ absorve um fônon com a energia equivalente a Δ , este pode atingir um estado excitado capaz de promover a subsequente relaxação para o segundo estado de baixa energia $m_J = -J$. Esse processo é termicamente dependente, de forma que, a uma dada temperatura, um equilíbrio entre as populações de íons em cada estado energético é estabelecido, provocando assim a relaxação da magnetização.¹²⁸

De maneira geral, cada um desses processos possui uma dependência específica com a temperatura. A taxa de relaxação da magnetização pode ser descrita em termos da combinação linear de cada mecanismo de acordo com a **Equação (10)**.

$$\tau^{-1} = AH^{n_1}T + CT^{n_2} + \tau_0^{-1}e^{(-\Delta/k_B T)} \quad (10)$$

Nesta, o primeiro termo diz respeito ao processo direto, o segundo ao Raman de 1ª ordem e o terceiro ao Orbach, onde A , C e τ_0 são os parâmetros que contém a matriz de acoplamento spin-fônon e a velocidade do som; H é o campo magnético aplicado; T é a temperatura; n_1 e n_2 são expoentes que dependem de uma série de fatores, como a degenerescência do estado fundamental do sistema estudado, presença de estados excitados de baixa energia próximos ao estado fundamental, presença de interações hiperfinas, se o íon é ou não um íon de Kramer.

Além dos processos de relaxação já apresentados, o tunelamento quântico da magnetização (QTM, do inglês *quantum tunneling of the magnetization*) possui imensa contribuição para a perda de magnetização em SMMs e SIMs. Dentro do estado fundamental, este é o processo mais eficiente de relaxação, sendo assim, o principal alvo a ser eliminado ou minimizado através do “design” inteligente de ligantes e seus respectivos compostos de coordenação. A princípio, a probabilidade de se ocorrer o QTM é proporcional ao quadrado do chamado desdobramento de túnel (Δ), o qual está relacionado com a interação Zeeman entre os componentes transversais do campo magnético (H_x e H_y) e os componentes correspondentes dos momentos magnéticos do estado fundamental (μ_x e μ_y), **Equação (11)**.¹²³⁻¹²⁶

$$\Delta = \left[(\mu_x H_x)^2 + (\mu_y H_y)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{2} \left[\beta (g_x^2 H_x^2 + g_y^2 H_y^2) \right]^{1/2} \quad (11)$$

À luz dessa informação, a construção de compostos de coordenação com baixos valores de g_x e g_y é a forma mais direta de se minimizar efeitos de QTM. Para tanto, é necessário que o campo cristalino em torno do centro metálico estabilize a distribuição eletrônica de acordo com sua simetria, a qual é específica para cada íon de lantanídeo, como apresentado na **Figura 34**, levando ao aumento dos valores de g_z em detrimento dos componentes em y e z .

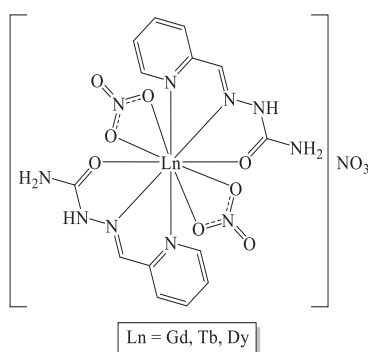
10 OBJETIVOS DESTA ETAPA

10.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar estruturalmente e magneticamente os complexos mononucleares $[\text{Gd}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (**5**), $[\text{Tb}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (**6**) e $[\text{Dy}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (**7**).

10.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Preparar os complexos demonstrados no **Esquema 11**;



Esquema 11. Estrutura genérica dos complexos **5–7**.

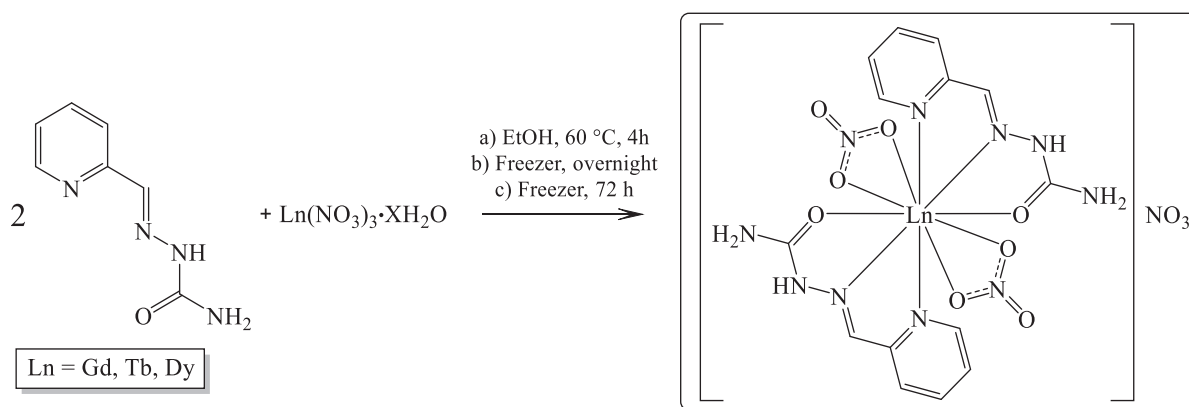
- ❖ Caracterizar estruturalmente, através da técnica de XRD de monocristal, os complexos obtidos;
- ❖ Avaliar as propriedades magnéticas dos complexos **5–7**;

11 MATERIAIS E MÉTODOS

11.1 SÍNTESE DOS COMPLEXOS 5–7

Os complexos com os ligantes **hscpy** foram sintetizados com três equivalentes do ligante para um equivalente do sal do metal, de acordo com o **Esquema 12**.

Em um balão de fundo redondo foi dissolvido 0,493 g (3,0 mmol) de **hscpy** em um mínimo de etanol a quente. A este sistema foi adicionado 1,0 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) dissolvidos em 20 mL de MeOH à temperatura ambiente. O sistema foi mantido sob refluxo por um período de 4 horas. Após esse tempo, houve a precipitação de um sólido branco. O sistema então foi levado ao freezer para repousar durante uma noite, após a qual o produto obtido foi filtrado, lavado com EtOH gelado e seco sob vácuo. Rendimento: 60,75 % (408 mg) para **5**, 64,91 % (437 mg) para o **6** e 66,63 % (451 mg) para **7**. Cristais adequados para a XRD de monocristal puderam ser obtidos por saturação de uma solução metanólica do respectivo complexo com vapores de éter etílico.



Esquema 6. Reação generalizada para síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).

12 RESULTADOS E DISCUSSÃO

12.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPLEXOS 5–7

A motivação para esta etapa do projeto foi preparar complexos inéditos utilizando íons lantanídeos com o ligante **hscpy**.

Os compostos 5–7 são isomorfos. Assim, inicialmente, serão realizadas primeiramente discussões do complexo de Gd. A **Figura 38** mostra a projeção ORTEP para o complexo **5**, o qual cristalizou em um sistema triclinico, com grupo espacial $P_{\bar{1}}$. A estrutura cristalina contém um centro de gadolínio que é decacoordenado, ligado a dois ligantes **hscpy** e dois nitratos ambos em sua forma quelato. Cada **hscpy** liga-se ao centro metálico de forma tridentada. A carga 1+ do complexo catiônico é balanceada através de um ânion nitrato. Uma molécula de MeOH também está presente na cela unitário do cristal.

O ligante tridentado **hscpy** apresenta ângulos de mordida de $123,10(5)^\circ$ para N(py)–Gd–O e $121,14(4)^\circ$ para N(az)–Gd–N(py). Enquanto que os íons nitrato apresentam ângulos de $50,29(4)^\circ$ e $51,13(5)^\circ$ para o O–Gd–O'. O ângulo formado entre os planos dos ligantes, calculados a partir da posição dos doze átomos mais pesados de cada um, é de

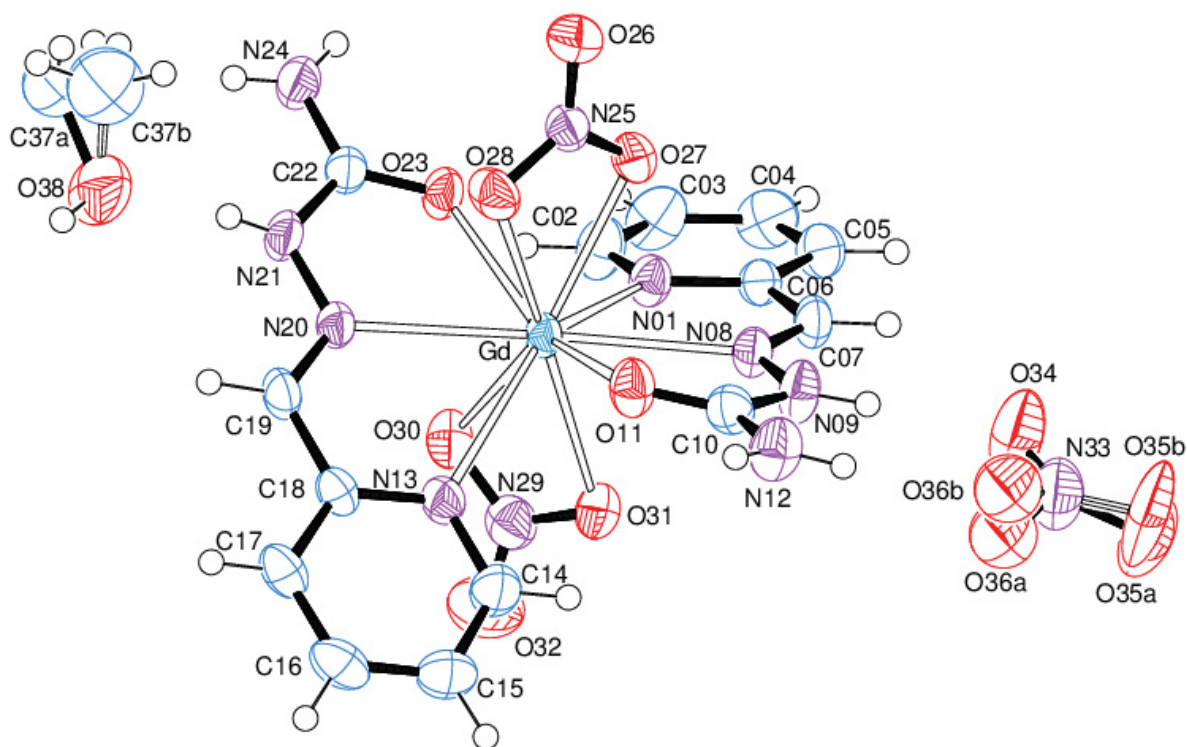


Figura 38. Projeção ORTEP do complexo $[Gd(N,N',O\text{-hscpy})_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot MeOH$.

41,55(6)°, o qual é mostrado na **Figura 39**, que inclui também os valores encontrados para os compostos **6** e **7**.

Algumas distâncias de ligação e ângulos mais relevantes para os três complexos estão listadas na **Tabela 9**. As ligações Ln–O(11;23), Ln–N(01;13) e Ln–N(08;20) possuem comprimentos entre 2,3780(12) e 2,6568(15) Å, os quais são consideravelmente maiores quando comparados a complexos com metais do bloco d, como exemplo complexos de Ni que possuem comprimentos de ligação Ni–N e Ni–O de 2,047 e 2,137 Å, respectivamente. Os maiores comprimentos de ligação para os complexos com íons de lantanídeos estão

de acordo tendo em vista o maior raio iônico apresentado por estes se comparados aos metais da série de transição. Ao analisarmos os comprimentos de ligações para os átomos ligados diretamente aos centros metálicos nos complexos **5–7**, é observado que todos os valores seguem o mesmo padrão, com maiores comprimentos para o complexo de Gd, seguido pelo Tb e, então o Dy. Este resultado já era esperado, tendo em vista o fenômeno de “contração lantanídica” onde, ao progressivamente preencher os orbitais da série 4f, os elétrons gradualmente sofrem uma maior atração nuclear devido a efeitos de blindagem menos eficientes, o que leva ao raio iônico decrescer ao passo que avançamos na série.

Outra informação que dá suporte a hipótese do ligante **hscpy** encontrar-se em sua forma neutra na estrutura do complexo vem da análise das distâncias de ligação N(09)–C(10) e C(10)–N(12), as quais, nas duas unidades do ligante no complexo **5**, têm um valor médio de 1,357(2) e 1,326(2) Å, respectivamente, como mostrado na **Tabela 9**. Estas indicam a forma cetona do ligante. A ligação C(10)–O(11) exibe um caráter de ligação dupla com uma distância de ligação pequena na ordem de 1,242(2) Å, o que novamente concorda com a predominância da forma cetona sobre a enólica no equilíbrio tautomérico. O mesmo comportamento é observado para os complexos de **6** e **7**.

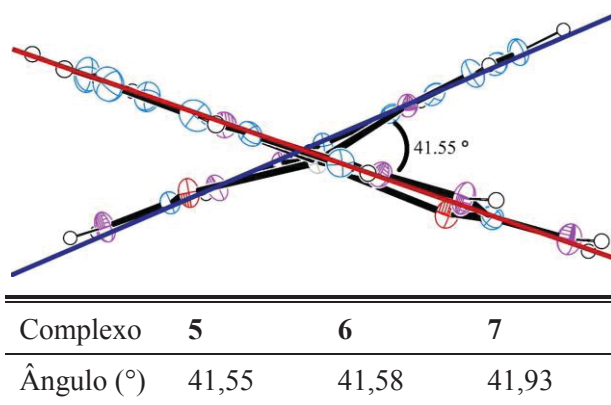


Figura 39. (acima) Projeção ORTEP do complexo $[\text{Gd}(\text{N}'\text{-O-hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3\cdot\text{MeOH}$ orientada paralelamente a uma reta criada pela intersecção dos planos médios dos ligantes mostrando o ângulo formado entre eles. Os íons nitratos coordenados ao centro metálico foram omitidos por motivos de clareza. (abaixo) Tabela com os ângulos entre os planos dos ligantes para os complexos $[\text{Ln}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3\cdot\text{MeOH}$.

Tabela 9. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação para os complexos 5–7.

Complexo	5		6		7	
	Ligante 1*	Ligante 2*	Ligante 1	Ligante 2	Ligante 1	Ligante 2
Ln-N(01,13)	2,6073(14)	2,6568(15)	2,595(4)	2,643(4)	2,5852(14)	2,6420(14)
Ln-N(08,20)	2,5801(14)	2,5946(14)	2,557(5)	2,581(4)	2,5563(13)	2,5723(13)
Ln-O(11,23)	2,4226(14)	2,4035(12)	2,410(4)	2,392(4)	2,3986(12)	2,3780(12)
Ln-O(27,30)	2,5100(14)	2,4748(14)	2,493(4)	2,457(4)	2,4865(12)	2,4514(13)
Ln-O(28,31)	2,5399(14)	2,5030(15)	2,530(4)	2,486(4)	2,5229(13)	2,4786(13)
C(07,19)-N(08,20)	1,274(2)	1,273(2)	1,266(7)	1,274(7)	1,277(2)	1,274(2)
N(08,20)-N(09,21)	1,358(2)	1,361(2)	1,375(7)	1,356(6)	1,358(2)	1,3649(19)
N(09,21)-C(10,22)	1,357(2)	1,362(2)	1,365(7)	1,375(7)	1,359(2)	1,364(2)
C(10,22)-O(11,23)	1,242(2)	1,243(2)	1,243(7)	1,239(6)	1,246(2)	1,2471(19)
C(10,22)-N(12,24)	1,326(2)	1,325(2)	1,320(8)	1,323(7)	1,324(2)	1,327(2)
N(01,13)-Ln-N(08,20)	61,56(5)	60,61(5)	61,66(14)	60,65(14)	62,01(4)	60,84(4)
N(08,20)-Ln-O(11,23)	61,71(4)	61,62(4)	62,16(13)	61,94(13)	62,23(4)	62,21(4)
N(01,13)-Ln-O(11,23)	123,10(5)	121,14(4)	123,64(14)	121,48(13)	124,04(4)	121,92(4)
N(08)-Ln-N(20)	170,65(5)		170,50(14)		170,30(4)	
N(25)-Ln-N(29)	172,50(4)		172,61(13)		172,64(4)	

* Ligante 1 = ligante coordenado através dos átomos N(01), N(08) e O(11); ligante 2 = ligante coordenado através dos átomos N(13), N(20) e O(23).

Comprimentos de ligação típicos do ligante **hscpy**,³⁶ como C(06)–C(07), C(07)–N(08), N(08)–N(09) e N(09)–C(10), se mantiveram praticamente constantes após a coordenação do íon de lantanídeo, apesar da rotação de 180 ° em torno da ligação N(09)–C(10). As maiores mudanças podem ser evidenciadas em alguns dos ângulos do ligante, como no C(06)–C(07)–N(08) e C(10)–N(09)–N(08), os quais são 5,6 ° e 4,6 ° menores, respectivamente, após a coordenação.

Todas as moléculas de metanol na estrutura cristalina agem tanto como doadores, como aceptores para a formação de ligações de hidrogênio as quais ligam as várias unidades na rede estendida. A **Figura 40** mostra uma seção deste arranjo supramolecular na célula unitária do complexo **5**.

Como complemento à caracterização estrutural da série de complexos com o ligante **hscpy**, análises de ESI-MS foram realizadas e os espectrogramas estão apresentados na **Figura A4** do **Apêndice D**. É possível observar a presença de sinais em 122,07 e 148,05 m/z

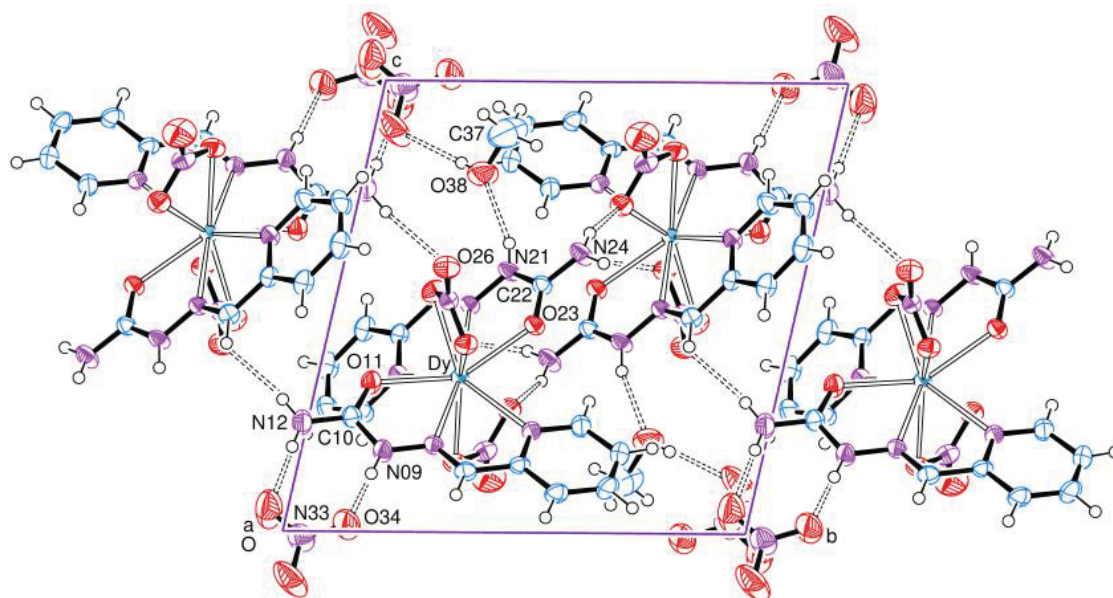


Figura 40. As redes de ligações de hidrogênio no complexo **7** aparentam ser paralelas ao eixo cristalino *c*. Elipsóides térmicos desenhados com 50 % de probabilidade. As ligações de hidrogênios estão apresentadas como linhas tracejadas.

comuns aos três espectros, com intensidade relativa e perfil isotópico muito semelhantes. Dessa forma, é plausível atribuir estes sinais aos fragmentos $C_6H_8N_3^+$ e $C_7H_6N_3O^+$, respectivamente, originados do ligante **hscpy**.

Para fragmentos com a presença de íons dos lantanídeos, a análise dos dados pode ser realizada de maneira mais criteriosa levando em consideração a abundância isotópica de cada lantanídeo e sua massa atômica (**Tabela A13**, anexo 3), como mostrado na **Figura 41(a1-c1)**, para os fragmentos $[Ln^{III}(\text{scpy})_2]^+$ ($Ln = Gd, Dy, Tb$ e **scpy** = uma forma desprotonada do **hscpy**). Dentre os três, o Tb possui somente um isótopo abundante, o ^{159}Tb , de forma que os sinais de fragmentos que possuam seu íon apresentarão dois picos (sendo o segundo, de menor intensidade, relativo ao isótopo ^{13}C). Para o Gd e o Dy, temos, respectivamente, seis e cinco isótopos de razoável abundância ($>5\%$). Dessa forma, além do deslocamento devido ao aumento da massa atômica, os espectros para fragmentos com íons desses dois últimos devem apresentar padrões de picos associados a seus isótopos, como também é possível prever esse padrão, **Figura 41(a2-c2)**.

Além do fragmento $[Ln^{III}(\text{scpy})_2]^+$, foram também atribuídos os sinais relativos aos fragmentos $[Ln^{III}(C_6H_4N)]^+$, $[Ln^{III}(C_7H_7N_3O)]^+$, $[Ln^{III}(C_8H_{10}N_5O_2)]^+$, $[Ln^{III}(\text{scpy})_2]^+$ e $[Ln^{III}(\text{hscpy})(\text{scpy})(NO_3)]^+$, **Esquema A1** do **Apêndice D**. Dessa forma, a análise por ESI-MS mostrou-se uma ferramenta importante para a elucidação das composições dos complexos.

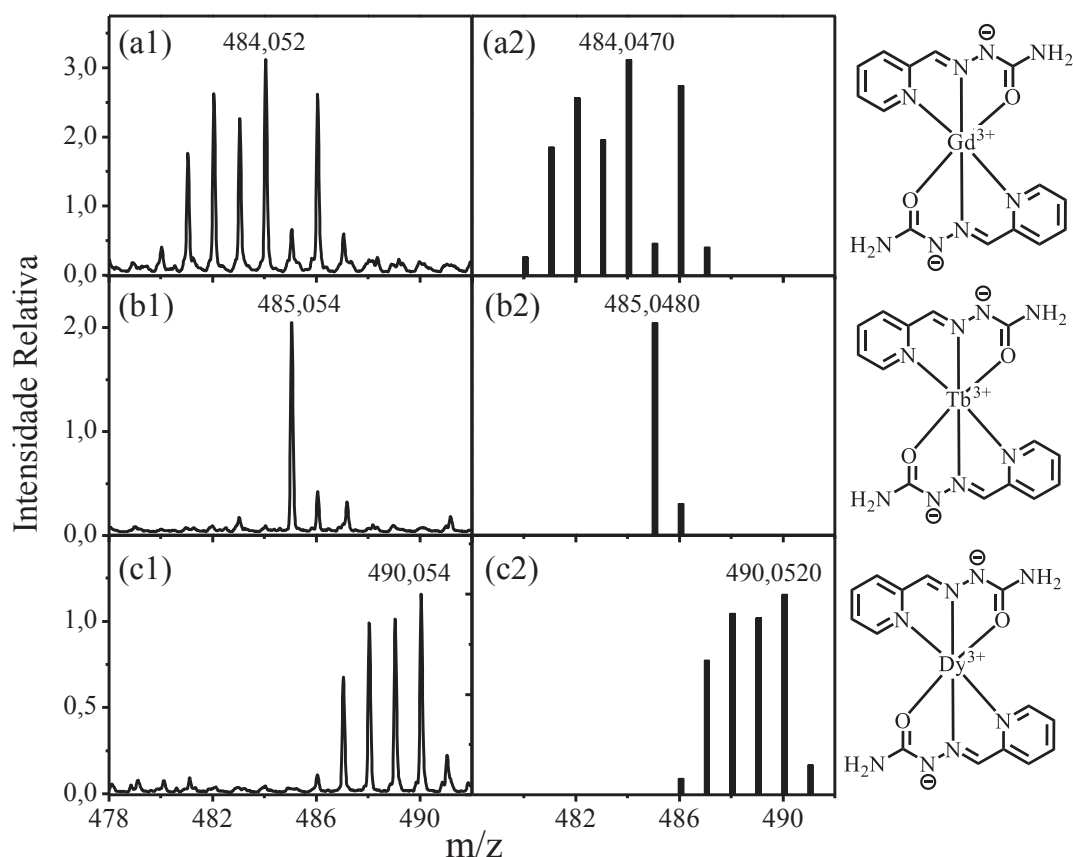


Figura 41. ESI-HRMS em modo positivo da série de complexos (a1) **5**, (b1) **6** e (c1) **7**, todos dissolvidos em uma mistura 9:1 de CH₃OH/H₂O. (a2, b2 e c2) Padrões isotópicos calculados para os fragmentos correspondentes mostrados ao lado direito do gráfico.

Dessa forma, aliando-se esses resultados com as análises de XRD de monocristal, foi possível determinar as estruturas dos complexos **5–7**, confirmando o sucesso de síntese destes.

12.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DOS COMPLEXOS **5–7**

Uma vez identificado que as estruturas para os complexos **5–7** são muito semelhantes, espera-se um comportamento vibracional equivalente para os três compostos. Os espectros de FTIR para os três complexos estão apresentados na **Figura 42**. Como esperado, uma grande semelhança é evidenciada entre eles. De forma análoga ao ligante **hscpy** livre, para os três complexos observou-se na região de 3800 a 2700 cm⁻¹ uma banda bastante alargada que pode ser atribuída à sobreposição dos modos de estiramentos $\nu(\text{N-H})$ de aminas e de estiramentos $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de solvente de cristalização. Outras bandas características do ligante foram observadas, como aquelas em 1668 cm⁻¹, atribuídas aos modos $\nu(\text{C=O})$ da carbonila ou $\nu(\text{C=N}_{\text{Schiff}})$ da azometina; 1548 cm⁻¹, relativa ao modo $\nu(\text{C=N})$ da piridina; e em 1155 cm⁻¹, atribuídas ao modo $\delta(\text{C-C-H})$ de grupos aromáticos. É possível observar um deslocamento de

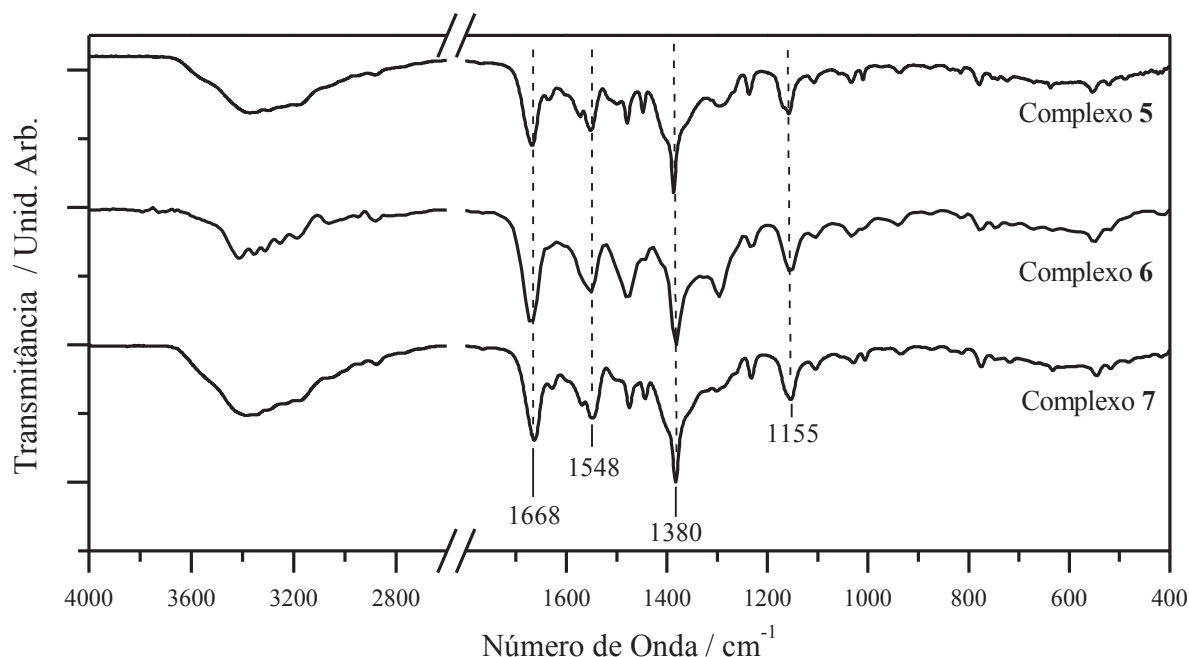


Figura 42. Espectros FTIR dos complexos 5–7 utilizando pastilha de KBr como suporte.

aproximadamente 30 e 40 cm^{-1} , para menores valores de número de onda, das bandas em 1668 e 1548 cm^{-1} , respectivamente, quando comparadas as respectivas bandas no espectro do ligante livre (1690 e 1589 cm^{-1}). Esses modos normais de vibração que dão origem a essas bandas estão associados com átomos que fazem a coordenação ao centro metálico. Sendo assim uma evidência da coordenação dos ligantes **hscpy** ao centro metálico. Outra característica observada nos espectros é a presença de uma banda na região próxima a 1380 cm^{-1} , atribuída à sobreposição dos modos normais antissimétricos de estiramento (E') do ânion $(\text{NO}_3)^-$ como contração e também dos modos ($A_1 + B_2$) do íon coordenado na forma quelato ao centro metálico^{129,130}. Como conclusão, os espectros de FTIR são concordantes com as estruturas resolvidas por XRD de monocristal para os complexos desta série.

12.3 ESTUDOS DE EPR DO COMPLEXO 5

Gd^{3+} , que possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^7$, é o único dentre os íons trivalentes paramagnéticos dos elementos do bloco f que não apresenta contribuição do SOC no desdobramento de seus estados energéticos quando no estado fundamental, possibilitando que sejam obtidos espectros de EPR em banda X de seus compostos de coordenação. Os orbitais f do Gd^{3+} estão igualmente preenchidos com um elétron cada, fazendo com que seu estado fundamental, 8S , seja orbitalmente não degenerado, com número quântico do momento angular orbital total, L , igual a zero.¹³¹ Uma forma de se interpretar esse fato é que nesta configuração

não há a livre movimentação eletrônica entre orbitais, de forma que o componente do momento angular orbital seja nulo, impossibilitando a existência de qualquer tipo de acoplamento com o momento angular de spin. Tendo isso em vista, dentre os três complexos estudados nesse capítulo, somente foi possível a obtenção de espectros de EPR para o complexo **5**, uma vez que os efeitos de SOC e ZFS para os complexos **6** e **7** são muito intensos, fazendo com que a diferença de energia entre os estados eletrônicos nestes últimos dois seja maior do que a energia da radiação utilizada para promover as transições.

O espectro de EPR para o complexo **5**, juntamente com a curva simulada através do software EasySpin, estão apresentados na **Figura 43(a)**. Para a simulação, o Hamiltoniano descrito pela **Equação (12)** foi utilizada. Nela, o primeiro termo refere-se ao desdobramento causado pelo efeito zeeman (ZE, do inglês *Zeeman effect*) e o segundo e terceiro aos efeitos de ZFS causados pelo campo cristalino.

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right) + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (12)$$

A partir dos termos D e E é possível calcular o fator de rombicidade λ_R a partir da equação $\lambda_R = 3E/D$. A partir desse termo temos informações sobre a esfera de coordenação e como o campo cristalino gerado por ela influencia nos níveis de energia do centro metálico.

A simulação dos espectros de EPR para compostos de coordenação utilizando íons de lantanídeos não é uma tarefa trivial, como é possível ver pela escassez de trabalhos na literatura que fazem esse tipo de análise. Como pôde ser observado na **Figura 32**, onde é mostrado o diagrama com os diversos níveis de energias para diferentes íons trivalentes Ln^{3+} , os diferentes fenômenos que causam os desdobramentos dos níveis de energia acabam por tornar a descrição dos espectros EPR de complexos contendo íons do bloco f muito complexas. Além disso, os altos valores de S para os íons do bloco f é um problema do ponto de vista prático, uma vez que isto aumenta consideravelmente o tempo computacional de simulação dos espectros a partir da abordagem aqui utilizada. Neste cenário, os níveis de energia do Gd^{3+} podem ser descritos com relativa facilidade, visto a ausência do fenômeno de SOC. Para este íon, a degenerescência do estado fundamental 8S é quebrada apenas devido ao efeito de ZFS causado pelos ligantes, dando origem a quatro novos estados spin com $m_J = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2$ e $\pm 1/2$, **Figura 43(b)**. Através da aplicação de um campo magnético externo, esses quatro níveis são adicionalmente desdobrados e a partir destes que as transições de spin ocorreram. A partir do diagrama é esperado que no espectro de EPR de Gd^{3+} sejam observadas sete transições. Entretanto, experimentalmente foi observado um perfil conhecido como “U-spectra”, sendo caracterizado

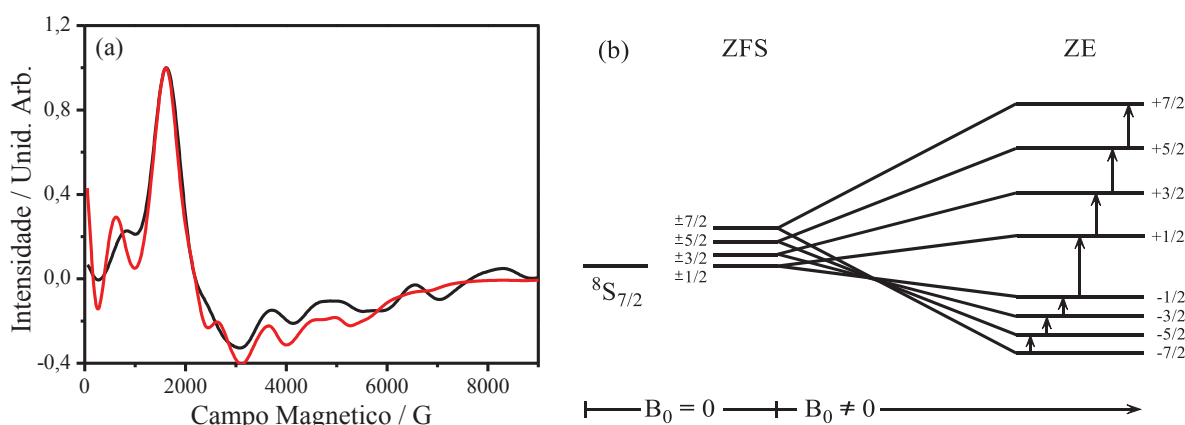


Figura 43. (a) Primeira derivada do espectro de EPR em banda X para o complexo **5** à 77 K. (—) dados; (—) curva simulada. (b) Diagrama qualitativo indicando o desdobramento dos níveis de energia devido aos fenômenos de ZFS e aplicação de um campo externo para o estado fundamental do íon Gd^{3+} .

por bandas alargadas, distribuídas por toda a região do espectro, com uma transição mais intensa na região de 2 kG, não sendo, assim, possível observar transições discretas. Através da simulação do espectro, foi observado um comportamento axial, com uma pequena distorção rômica, para os valores principais do tensor g , evidente se observarmos que $g_x = 2,6945$, $g_y = 2,5884$, $g_z = 2,0536$, onde os dois primeiros apresentam valores próximos entre si, porém diferentes, e distantes do último. Esse resultado indica um eixo preferencial na molécula e é corroborado pela estrutura cristalina obtida através da técnica de XRD de monocristal, onde é possível observar que os dois ligantes presentes na estrutura do complexo formam um ângulo entre si de aproximadamente 40° , formando assim um plano central no composto com as posições axiais preenchidas pelos íons nitrato. Adicionalmente, através da simulação, foram obtidos valores de 2637,2 e 776,8 MHz para os parâmetros D e E , respectivamente. A partir destes, o termo correspondente da rombicidade, λ_R , da geometria em volta do centro metálico foi determinado como sendo 0,880. Quanto mais próximo da unidade λ_R for, mais rômica é a geometria em torno do centro de Gd^{3+} . O valor obtido próximo de 1,0 é coerente com a estrutura do complexo, onde duas unidades do ligante formam um plano na região equatorial do centro metálico, enquanto dois íons nitrato se coordenam nas posições axiais. Apesar de parecerem resultados contraditórios, o caráter axial do tensor g e o caráter rômico de λ_R possuem origens em fenômenos distintos. O primeiro é resultado da distribuição anisotrópica de carga nos orbitais f dos íons de lantanídeos. O segundo, origina-se na geometria da esfera de coordenação em torno do centro metálico, resultando no ZFS.

12.4 DINÂMICA MAGNÉTICA DO COMPLEXO 5

Como já discutido anteriormente, o Gadolínio é o único íon trivalente paramagnético da série dos lantanídeos que não possui SOC em seu estado fundamental, 8S , devido à sua configuração eletrônica. Dessa forma, o Gd^{3+} é dito ser magneticamente isotrópico, de modo que seus íons não podem apresentar nenhum processo de relaxação lenta da magnetização. Sendo assim, ensaios de susceptometria AC não foram realizadas para este composto, uma vez que estes somente dariam informações com relação a interações dipolares interatômicas.

12.5 DINÂMICA MAGNÉTICA DO COMPLEXO 6

A grande magnitude do momento magnético orbital dos íons de lantanídeos, em combinação com o campo cristalino que age sobre eles, faz com que a relaxação do momento magnético aconteça de maneira mais lenta do que é usualmente observado para materiais paramagnéticos baseados em metais de transição. Sistemas que apresentam essa relaxação lenta são chamados de SIMs, os quais são amplamente estudados devido aos efeitos de memória¹²² inerente a essa relaxação e coerência quântica associadas ao seu momento magnético ao nível de entidades moleculares magneticamente isoladas.¹³² Para se estudar a dinâmica de relaxação do complexo **6**, medidas de susceptometria AC dependente da temperatura e frequência foram realizados.

Na ausência de um campo magnético estático externo, o complexo **6** não apresentou sinais fora de fase para a susceptibilidade magnética (**Figura 44**), similarmente a outros complexos decacoordenados de Tb^{3+} .¹³³⁻¹³⁶ A aplicação de um campo estático de 1 kOe significativamente desacelera a dinâmica de magnetização, permitindo que máximos dependentes da temperatura e frequências possam ser detectados na janela de investigação, como pode ser visto na **Figura 45(a)**. Ao examinarmos a dependência das susceptibilidades em fase (χ'_M) e fora de fase (χ''_M) com a

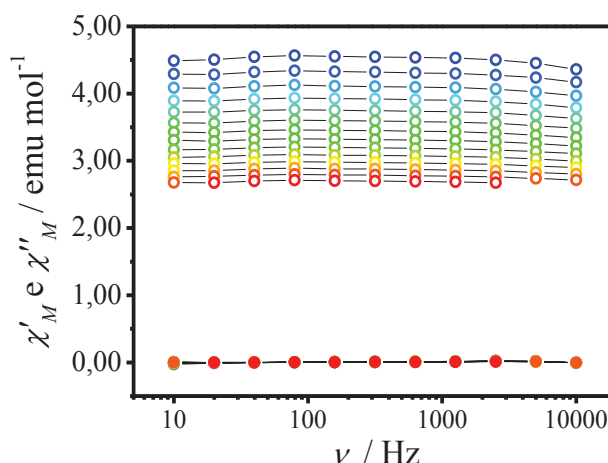


Figura 44. Gráfico da susceptibilidade magnética molar (\circ) em fase, χ'_M , e (\bullet) fora de fase, χ''_M , versus a frequência para o complexo **6**, medidos em diferentes temperaturas, de 2,0 (pontos azuis) a 6,0 K (pontos vermelhos), na ausência de campo magnético estático.

frequência de oscilação do campo magnético, ν , é possível observar a presença de dois processos distintos de relaxação. O primeiro é muito lento para que sejam observados máximos bem definidos na região investigada e se apresenta na forma de uma cauda nas curvas de menores temperaturas nas regiões de baixa frequência do gráfico de χ''_M versus ν . O segundo, por outro lado, apresenta máximos dependentes da temperatura e frequência na região de 10^2 a 10^3 Hz. Para que possamos extrapolar o tempo de relaxação magnético, τ , para o sistema, o ajuste dos perfis de $\chi''_M(\omega)$ foi feita utilizando a **Equação (13)**:

$$\chi''_M(\omega) = \sum_{n=1}^m \frac{(\chi_T - \chi_S)_n [(\omega\tau_n)^{1-\alpha_n} \cos(\alpha_n\pi/2)]}{1 + 2(\omega\tau_n)^{1-\alpha_n} \sin(\alpha_n\pi/2) + (\omega\tau_n)^{2-2\alpha_n}} \quad (13)$$

onde m é o número de processos de relaxação observados, $\omega = 2\pi\nu$, χ_T e χ_S são as susceptibilidades isotérmica e adiabática, ou seja, a susceptibilidade observada quando $\nu \rightarrow 0$ e $\nu \rightarrow \infty$, respectivamente, e α é o parâmetro que leva em consideração a distribuição entre os tempos de relaxação. A função apresentada possui diferentes conjuntos de χ_T , χ_S , τ e α para reproduzir a sobreposição existente em sistemas que apresentem dois ou mais processos de relaxação.

Uma vez que nenhum pico foi detectado para o processo lento (abaixo de 10 Hz) no gráfico de χ''_M dependente da frequência, os parâmetros que descrevem esse processo são afetados por grandes incertezas e, por isso, não serão discutidos em detalhes, mas serão

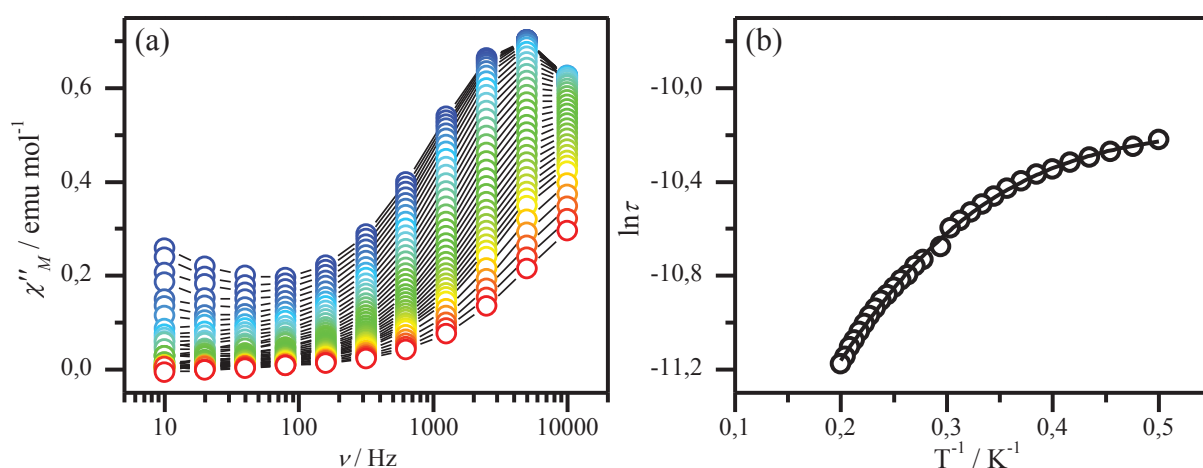


Figura 45. (a) Gráfico da susceptibilidade magnética molar fora de fase, χ''_M , dependente da frequência, para o complexo **6**, medido em diferentes temperaturas, de 2,0 (pontos azuis) a 6,0 K (pontos vermelhos), e com um campo magnético aplicado de 1 kOe. (b) Gráfico da variação dos tempos de relaxação dependentes da temperatura medidos na presença de um campo magnético externo de (○) 1 kOe, (—) juntamente com a melhor simulação obtida para o conjunto de dados, como descrito no texto.

simplesmente usados para ajustar os perfis isotérmicos completos de $\chi''_M(\omega)$. A dependência do tempo de relaxação com a temperatura do processo mais rápido foi plotado em função do inverso da temperatura, de acordo com a relação de Arrhenius $\tau = \tau_0 \exp(\Delta/k_B T)$, **Equação (14)**, como pode ser visto na **Figura 45(b)**.

$$\tau(T) = \tau_0 e^{(\Delta/k_B T)} + \tau_{\text{tunelamento}} \quad (14)$$

O gráfico revela que τ é dependente da temperatura, indicando a sobreposição de pelo menos dois mecanismos de relaxação. Para simular esta curva, foi utilizado um modelo que inclui um processo Orbach, que descreve uma relaxação ativada termicamente através de uma barreira de ativação, acoplado a um processo independente da temperatura (processo de tunelamento).

A linha preta apresentada na **Figura 45(b)** para o conjunto de dados com esferas preenchidas é o resultado do ajuste feito utilizando a **Equação (14)**, onde os melhores valores encontrados foram: $\tau_0 = 2,6 \cdot 10^{-6}$ s, $\Delta = 7,6$ cm⁻¹ e uma frequência de tunelamento de $2,60 \cdot 10^4$ Hz. É necessário salientar que o ajuste das curvas utilizando modelos que incluem um processo Raman acoplado a um processo direto ou de tunelamento resultaram em valores pobres ou expoentes Raman (2,3) extremamente baixos, dessa forma, esses valores foram descartados.

Para obtermos melhor compreensão quanto a dinâmica de relaxação do complexo **6**, a medida da susceptometria AC foi realizada aplicando-se um campo magnético estático de 1,5 kOe, **Figura 46(a)**. O comportamento de χ''_M dependente da frequência exibiu novamente dois processos de relaxação dos quais apenas um apresenta um máximo visível na região trabalhada. Para o ajuste da curva simulada foi utilizado o mesmo modelo empregado para as medidas em 1,0 kOe. Os tempos de relaxação extraídos da simulação, linha tracejada na **Figura 46(b)**, são maiores quando comparados àqueles encontrados para um campo estático de 1,0 kOe, na mesma temperatura, indicando que o aumento do campo suprime o processo de relaxação por tunelamento quântico. Como observado anteriormente, na parte onde a temperatura é maior constata-se uma maior dependência de τ com a temperatura, a qual reduz com o resfriamento, alcançando um máximo em aproximadamente 2,9 K. Abaixo desta temperatura, um decréscimo no tempo de relaxação é observado. Esse fenômeno pode ser interpretado como sendo o resultado da diminuição da troca de energia, como resultado do resfriamento, entre as moléculas do complexo e os modos vibracionais do estado sólido responsáveis pela relaxação de spin (efeito *phonon-bottleneck*).¹³⁷⁻¹³⁹ Como dito anteriormente, esta segunda curva também foi

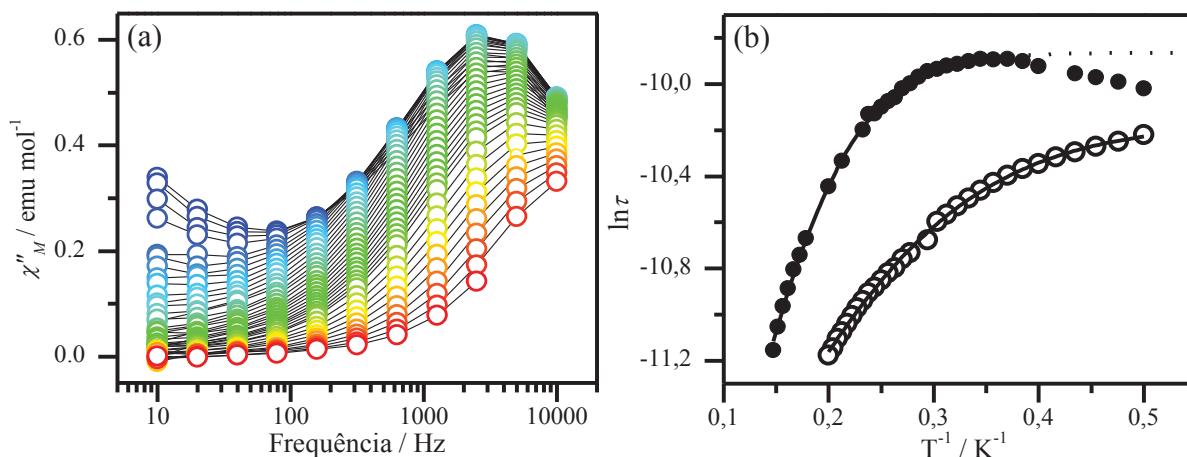


Figura 46. (a) Susceptometria AC do complexo **6** com a componente fora de fase, χ''_M da susceptibilidade magnética, versus ν , aplicando-se um campo magnético estático de 1,5 kOe. As medidas foram feitas em uma janela de temperatura que variou de 2,0 (pontos azuis) até 6,0 K (pontos vermelhos). (b) Gráfico da variação dos tempos de relaxação dependentes da temperatura medidos na presença de dois campos magnéticos externos: (○) 1 kOe e (●) 1,5 kOe, juntamente com a melhor simulação obtida para o conjunto de dados, como descrito no texto.

simulada utilizando a combinação de um processo Orbach com a de um mecanismo de tunelamento remanescente. Os parâmetros obtidos foram: $\tau_0 = 8,3 \cdot 10^{-7}$ s, $\Delta = 21,9 \text{ cm}^{-1}$ e uma frequência de tunelamento de $1,92 \cdot 10^4$ Hz.

O valor para a barreira de ativação para a relaxação magnética está entre um dos maiores já encontrados para complexos decacoordenados de Tb^{3+} , indicando que o ligante **hscpy** é um bom candidato para ser utilizado como bloco construtor na preparação de complexos de lantanídeos com relaxação lenta da magnetização.

12.6 DINÂMICA MAGNÉTICA DO COMPLEXO **7**

Para os metais de transição, como observado para os complexos **3** e **4**, a susceptibilidade magnética molar tem majoritariamente origem no spin eletrônico, tendo em vista que a ação do campo ligante diminui significativamente boa parte da contribuição orbital para o valor de χ_M . Para a série dos lantanídeos, essa supressão não ocorre, fazendo com que, além da contribuição do spin eletrônico, exista a contribuição do momento angular orbital para o magnetismo dessas espécies. Dessa forma, o momento angular total, J , é um número quântico melhor para descrever os resultados observados para essas espécies. Para o Dy, $S = 5/2$ e $L = 5$, sendo então $J = 15/2$.

Para espécies mononucleares paramagnéticas, o valor do produto $\chi_M T$, a 300 K, pode ser previsto pela **Equação (15)**

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B(T + \theta)} J(J + 1) \quad (15)$$

onde χ_M é a susceptibilidade magnética molar, N_A é o número de Avogadro, g é o fator giromagnético, μ_B é o magneto de Bohr, k_B é a constante de Boltzman, T a temperatura, θ é o termo de correção de Currie-Wiess e J é o número quântico do momento angular total dado pela série de Clebsch–Gordan ($J = S + L$). Para o caso do Dy, que possui $J = 15/2$ e $g = 3/4$, é esperado um valor de $14,2 \text{ emu K mol}^{-1}$. A partir dos dados obtidos para o complexo **7**, **Figura 47**, à 300 K, encontramos um valor de $\chi_M T$ igual a $13,7 \text{ emu K mol}^{-1}$, o qual encontra-se abaixo do valor previsto. Esse pequeno desvio pode estar associado à contaminação de impurezas diamagnéticas, como excesso de ligante não coordenado aos centros metálicos, água de hidratação, etc, como também pode ser um reflexo da distribuição populacional de núcleos metálicos em diferentes estados de m_J , visto que a separação energética entre esses é pequena, ocorrendo a formação de um equilíbrio entre as populações. A dependência do produto $\chi_M T$ com a redução da temperatura, onde é observado sua progressiva redução, chegando até o valor de $11,2 \text{ emu K mol}^{-1}$, corrobora essa afirmação. Esse fenômeno é uma resposta à despopulação energética do estado $^6H_{15/2}$ com o abaixamento da temperatura, tendo em vista que a influências da interação do íon de lantanídeo com o campo ligante faz com que estados energéticos com m_J menores sejam de mais baixa energia.

Da mesma forma que para o complexo **6**, foi realizado o estudo de relaxação magnética do complexo **7** baseado nos ensaios de susceptometria de corrente alternada dependente da temperatura e frequência. Os gráficos das componentes em fase, χ'_M , e fora de fase, χ''_M , versus a frequência de oscilação do campo magnético, ν , em diferentes temperaturas, estão apresentados na **Figura 48**. Ao contrário do que foi observado para o complexo **6**, o complexo **7** apresenta relaxação lenta da magnetização mesmo na ausência de um campo magnético estático, como pode ser

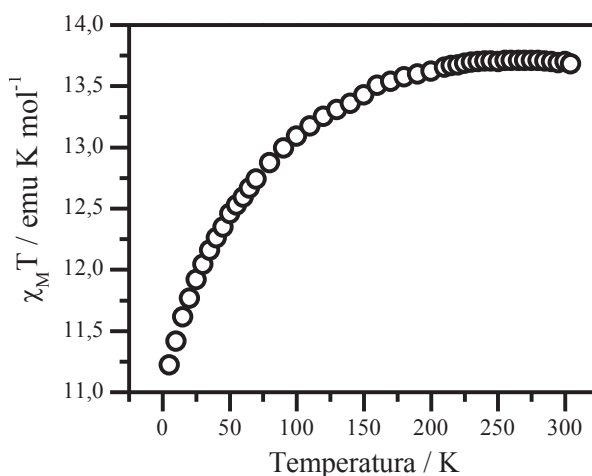


Figura 47. Gráfico da variação do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o complexo **7**.

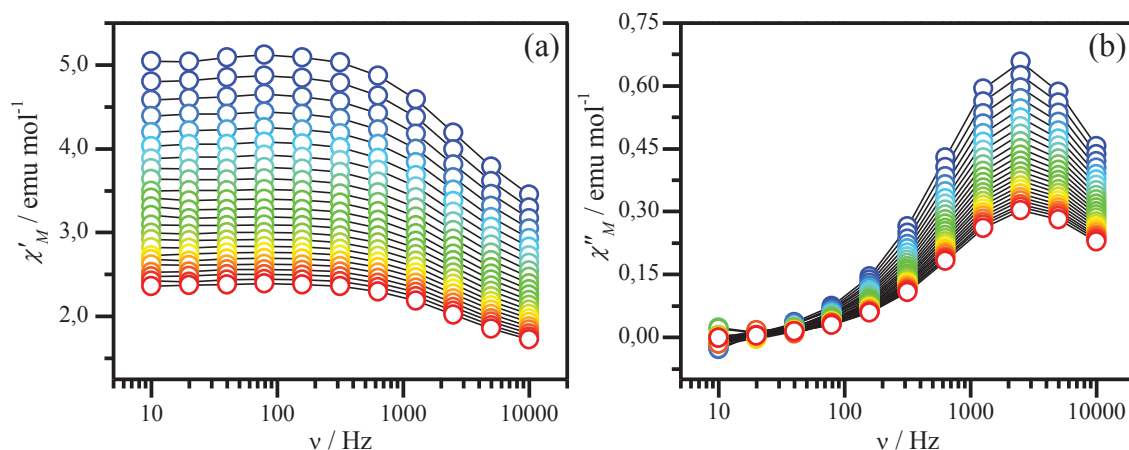


Figura 48. Susceptometria AC do complexo **7** com os componentes (a) em fase (χ'_M) e (b) fora de fase (χ''_M) versus ν , na ausência de um campo magnético estático. As medidas foram feitas em uma janela de temperatura que variou de 2,0 (pontos azuis) até 6,0 K (pontos vermelhos).

visto pelos valores de χ''_M diferentes de zero na **Figura 48(b)**. Neste, dentro dos limites experimentais, é possível ver apenas um pico no gráfico, bem definido nos limites experimentais utilizados, que não se desloca em função da temperatura, mantendo seu máximo em 2700 Hz. Isto indica que o processo de relaxação observado é puramente resultado de tunelamento quântico da magnetização. Nestas condições, o tempo de relaxação pode ser obtido através da **Equação (16)**.

$$\tau = 1/2\pi\nu = 1/\omega \quad (16)$$

Ou seja, o complexo **7** possui relaxação lenta da magnetização, mesmo na ausência de campo magnético, que oscila com um tempo de relaxação igual a $5,9 \cdot 10^{-5}$ s.

Quando aplicado um campo magnético estático de 1,0 kOe, o perfil das susceptibilidades magnéticas em fase e fora de fase mudam drasticamente, **Figura 49(a)** e **(b)**. São observados quatro sinais no gráfico de χ''_M versus a temperatura, os quais têm seus máximos deslocados dependentes de ν . Dessa forma, os resultados indicam que o material possui quatro mecanismos distintos para a relaxação da magnetização. Até onde vai o nosso conhecimento, esse é o primeiro relato de composto que apresente tal comportamento.

Visto essa resposta incomum da susceptibilidade fora de fase, o gráfico de χ''_M versus a frequência de oscilação do campo magnético teve de ser dividido em três faixas diferentes de temperatura para que a clareza nos gráficos fosse mantida, **Figura 50**. Primeiramente, entre a faixa de 2 a 4 K, **Figura 50(a)**, é possível observar dois processos de relaxação, o primeiro com máximo bem definido em aproximadamente 3500 Hz, a 2 K, (processo 1) e o segundo como um

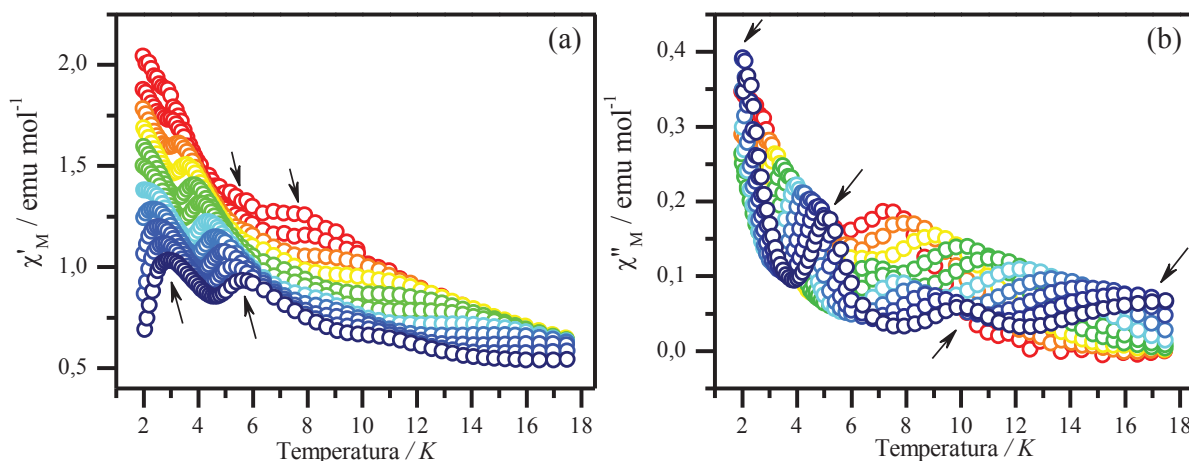


Figura 49. Susceptometria AC do complexo 7 com os componentes (a) em fase (χ'_M) e (b) fora de fase (χ''_M) da susceptibilidade magnética dependentes da frequência do campo magnético oscilante, aplicando-se um campo magnético estático de 1,0 kOe. A frequência de oscilação do campo foi variada de 10 (pontos vermelhos) até 10000 Hz (pontos azuis).

ombro em baixos valores de frequência (processo 2), $\nu < 10$ Hz. Ambos os sinais se deslocam com o aumento da temperatura, sendo que, a partir de 2,7 K, é possível ver um máximo para processo 2 em aproximadamente 20 Hz, o qual permanece visível até 5,2 K.

Na faixa de 4 a 9 K, **Figura 50(b)**, um novo par de sinais pode ser observado. Dentre esses, o processo mais rápido (processo 3) inicialmente se apresenta na forma de um ombro, o qual pode ser visto claramente apenas a partir de aproximadamente 5,6 K e passa a ter um máximo visível a partir de 8,7 K. O último processo (processo 4) tem seu máximo aparente a partir de 7,2 K. Igualmente aos dois primeiros, ambos os últimos dois processos se deslocam para maiores frequências com o aumento da temperatura, sendo o processo 4 ainda visível mesmo em temperaturas próximas a 17 K, como pode ser visto na **Figura 50(c)**. A **Figura A5** do **Apêndice E**, página 189, traz os gráficos de χ_M versus ω citados até então como forma de exemplificar o que foi discutido.

A partir desse conjunto de dados foi possível fazer o ajuste das curvas de $\ln \tau$ versus T^{-1} da mesma forma que foi feito para o complexo 6. A dependência do tempo de relaxação com a temperatura dos quatro processos foram plotados em função do inverso da temperatura, de acordo com a **Equação (14)**, levando em consideração a presença de dois mecanismos de relaxação, um Orbach e um QTM. Os gráficos resultantes dessas análises estão apresentados na **Figura 51** e os resultados extraídos dos ajustes estão apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 10. Valores de τ_0 , Δ e τ_{tun} obtidos a partir do ajuste das curvas de $\ln \tau$ versus T^{-1} para os quatro processos de relaxação observados nos experimentos de susceptometria AC para o **complexo 7**.

Processo	τ_0 / s	Δ / cm^{-1}	τ_{tun} / s
1	$6,5 \cdot 10^{-8}$	9,2	$9,9 \cdot 10^{-6}$
2	$2,6 \cdot 10^{-8}$	25,8	$2,4 \cdot 10^{-5}$
3	$1,9 \cdot 10^{-8}$	49,7	$4,5 \cdot 10^{-5}$
4	$1,7 \cdot 10^{-5}$	32,7	$4,0 \cdot 10^{-4}$

De maneira geral, as curvas de $\ln \tau$ versus T^{-1} puderam ser ajustadas de maneira satisfatória utilizando o modelo de um mecanismo Orbach aliado a um QTM. Tentativas de ajustar as mesmas curvas utilizando outros mecanismos, como direto e Raman de 1ª ordem, foram realizadas, entretanto não foram obtidas boas correlações entre os dados experimentais e as curvas ajustadas. Dentre os quatro, o processo 1 apresentou a menor barreira para a inversão da magnetização, enquanto que o maior valor foi observado para o processo 3. Todos os processos de relaxação possuem a contribuição do QTM, sendo mais intenso para o processo 4.

Dessa forma, foi observado que o **complexo 7** apresenta relaxação lenta do magnetismo mesmo na ausência de campo magnético estático, ao contrário do que foi observado para o **complexo 6**. Nesse caso, não foi observado dependência do tempo de relaxação com a temperatura, indicando que o mecanismo de relaxação por trás desse processo é exclusivamente através do QTM. As barreiras energéticas encontradas neste caso são comparáveis a de outros complexos de Dy já descritos anteriormente na literatura.^{115,140,141} Entretanto, até onde vai o nosso conhecimento, não há relatos de

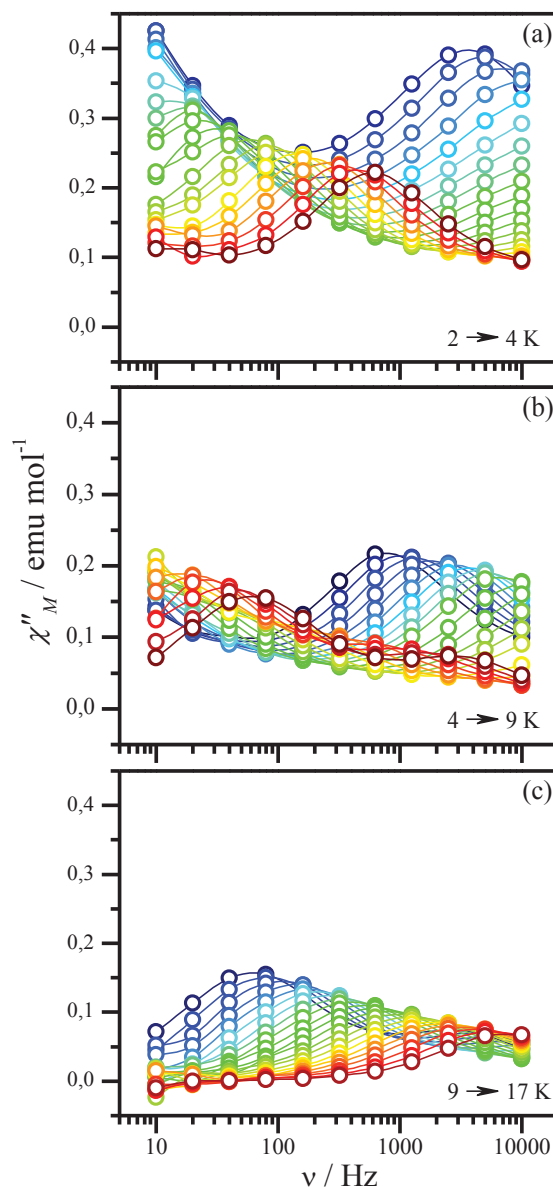


Figura 50. Gráficos de χ''_M versus ν para o complexo 7 em diferentes faixas de temperatura, aplicando-se um campo magnético estático de 1,0 kOe. As faixas de variação de temperatura são: (a) 2 (pontos azuis) até 4 K (pontos vermelhos); (b) 4 (pontos azuis) até 9 K (pontos vermelhos); (c) 9 (pontos azuis) até 17 K (pontos vermelhos).

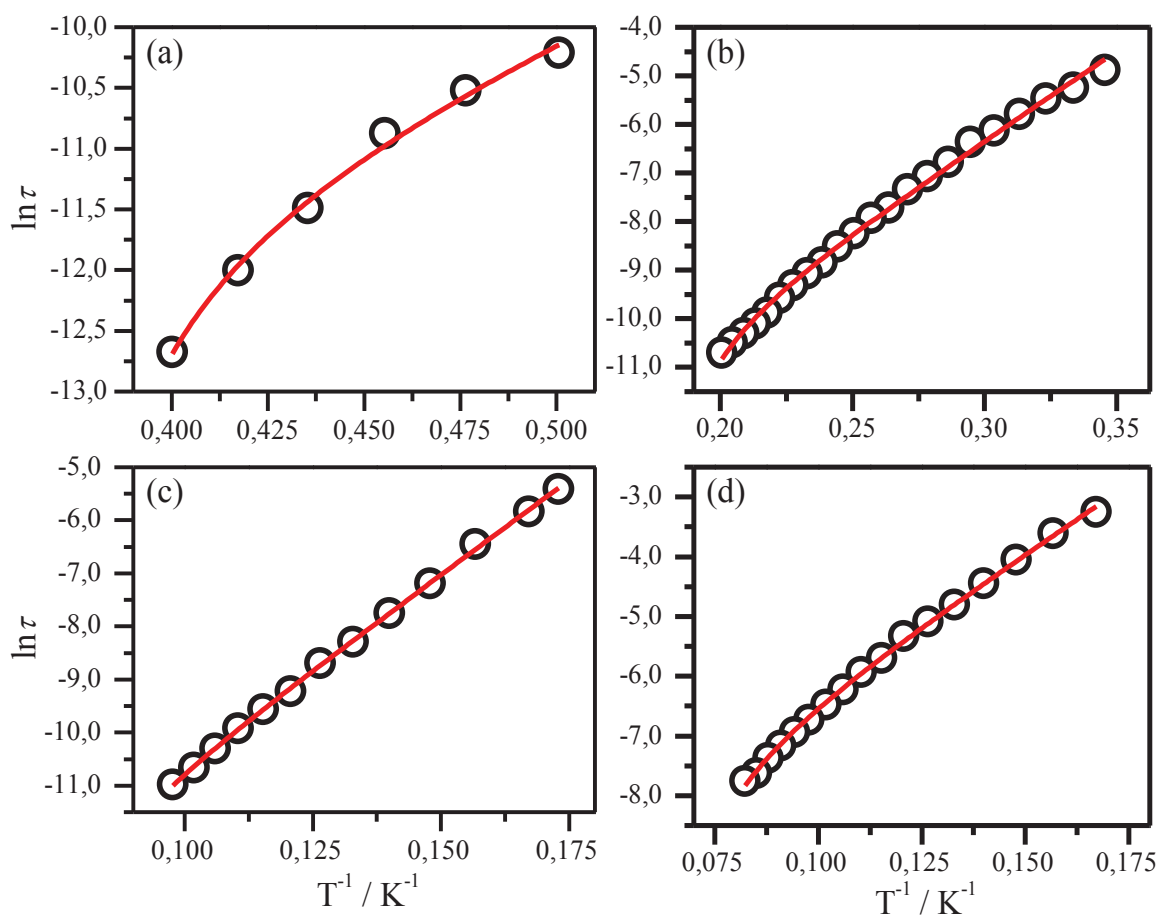


Figura 51. Gráficos de $\ln \tau$ versus T^{-1} para os processos (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4, observados para o complexo 7.

complexos mononucleares de Dy que apresentem quatro processos de relaxação lenta da magnetização. Dessa maneira, esse é um potencial sistema para estudos mais aprofundados a cerca de suas propriedades magnéticas como forma de entender melhor essa característica inédita do composto.

13 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesta parte do trabalho, foram apresentados três complexos inéditos, sintetizados utilizando-se o ligante **hscpy** e íons de lantanídeos, na forma de $[\text{Ln}(\text{hscpy})_3(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Os três complexos tiveram suas estruturas determinadas pela técnica de XRD de monocristal, onde pode ser inferido que a série estudada é formada por espécies isomorfos, decacoordenadas, possuindo duas unidades do ligante, orientados equatorialmente, e duas unidades nitrato, alinhados axialmente, em sua esfera de coordenação, ambos os conjuntos com certa distorção rômbrica; um íon nitrato não coordena faz o balanço de carga desta espécie iônica, além de uma molécula de solvente de cristalização é encontrada na cela unitária. Os três complexos foram estudados a partir das técnicas de FTIR e ESI-HRMS, como forma de caracterização adicional e os resultados foram concordantes com as composições químicas encontradas.

O complexo **5** foi também caracterizado por EPR, onde foi observado um comportamento axial para os valores principais do tensor g , com uma pequena distorção rômbrica, de acordo com a estrutura determina por XRD de monocristal.

Para os complexos **6** e **7**, sua dinâmica magnética foi estudada através das técnicas de susceptometria com corrente direta e alternada. Para o primeiro, foi determinado que este não possui relaxação lenta da magnetização na ausência de campo magnético, porém, ao ser submetido a um campo de 1,0 kOe, foi observada relaxação lenta da magnetização através de dois processos distintos. A barreira energética para a inversão do momento magnético foi calculada como sendo $21,9(4) \text{ cm}^{-1}$, uma das maiores já observadas para complexos decacoordenados de Tb^{3+} . A frequência de tunelamento nesse regime foi determinada como sendo de $2,60(3) \cdot 10^4 \text{ Hz}$ e o aumento da intensidade do campo magnético estático diminuiu sobremaneira o processo de relaxação por QTM.

Para o complexo **7**, foi observada relaxação lenta da magnetização, mesmo na ausência de campo magnético estático, e, nestas condições, o processo QTM de relaxação é predominante, que possui uma frequência igual a $1,69 \cdot 10^4 \text{ Hz}$.

Com a aplicação de um campo magnético de 1,0 kOe esse composto mostrou uma resposta, até onde sabemos, inédita, com quatro processos de relaxação distintos. Para todos, as curvas de $\ln \tau$ versus T^{-1} foram satisfatoriamente ajustadas utilizando um modelo de relaxação que leva em consideração dois mecanismos, um Orsbach e um QTM. Dessa maneira, foi possível a obtenção dos parâmetros termodinâmicos associados a esses mecanismos. O processo de relaxação mais rápido, processo 1, foi o que apresentou o menor valor de

$\Delta = 9,2 \text{ cm}^{-1}$, ao passo que o processo 3 foi o que apresentou o maior valor, $\Delta = 49,7 \text{ cm}^{-1}$. Esses valores são comparáveis a outros observados para complexos mononucleares de Dy.

CAPÍTULO 3

Ligantes Polifuncionais Baseados em
Fenantrolina e 2,6-diformilpiridina e seus
Complexos com Rutênio

14 INTRODUÇÃO

14.1 O FENÔMENO DA LUMINESCÊNCIA E A UTILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ANTENA

O processo de luminescência é definido como uma “emissão espontânea de radiação a partir de espécies eletronicamente ou vibracionalmente excitadas”¹⁴². Dentre os mecanismos que podem ser utilizados para que seja realizada essa excitação com o objetivo da confecção de sistemas fluorescentes, grande interesse é dado a aqueles que utilizam antenas¹⁴³⁻¹⁴⁶ para mediar a transferência de energia. Estas espécies têm como função a captação de energia na forma de radiação eletromagnética a partir de transições eletrônicas, preferencialmente com alto coeficiente de absortividade molar. Dentre as espécies que podem atuar como tal função destacam-se: moléculas orgânicas¹⁴⁷, compostos de coordenação¹⁴⁸, redes metalorgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic frameworks*)¹⁴⁹, polímeros¹⁵⁰, nanomateriais¹⁵¹.

Para que seja feita a escolha de qual sistema pode melhor executar a função de antena, é necessário entender os processos por trás dos fenômenos de fluorescência e fosforescência. Para tanto, a construção do diagrama de Jablonski, **Figura 52**, é uma ferramenta muito utilizada para a visualização dos processos que podem ocorrer a partir da excitação eletrônica de uma espécie genérica.¹⁰⁶

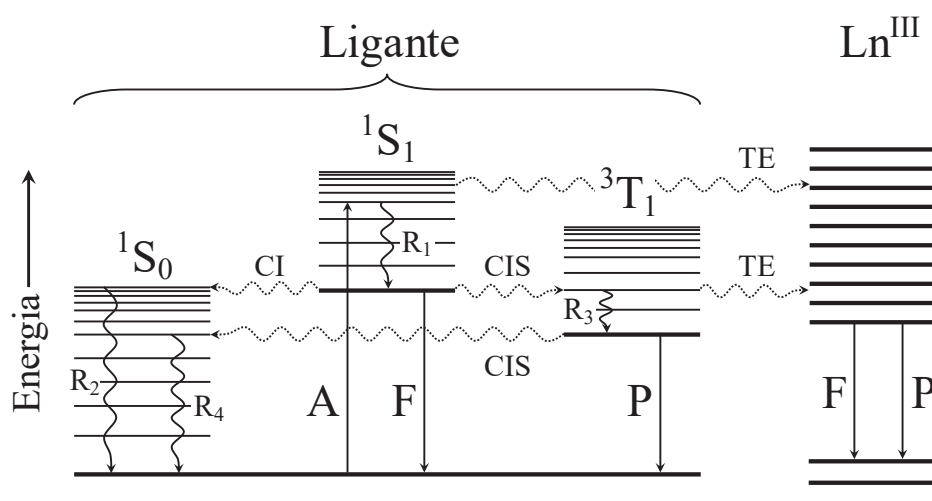


Figura 52. Diagrama de Jablonski evidenciando os principais processos radiativos (linhas retas) e não-radiativos (linhas onduladas) para complexos contendo íons de lantanídeos. Na imagem: A = absorção; F = fluorescência; P = fosforescência; R = relaxação vibracional; S = estado singlete e T = estado tripleto (nesses casos os índices subscritos 0 e 1 correspondem ao estado fundamental e excitado, respectivamente); CIS = cruzamento intersistema; CI = conversão interna e TE = transferência de energia. Adaptada da referência 106.

Para o caso da utilização de ligantes orgânicos como antenas, por exemplo, estes podem ser excitados, saindo do estado fundamental singleto (1S_0) para um estado excitado eletrônico singleto (1S_1), donde podem sofrer tanto *relaxação não radiativa* (R_1), retornando ao estado fundamental 1S_0 a partir do mecanismo de *conversão interna* (CI), como podem ser levados até um estado excitado tripleto (3T_1) da própria antena, conhecido como *cruzamento intersistemas* (CIS), ou até um estado excitado do íon de lantanídeo. Quando a relaxação comunica um estado da antena com um estado do íon de lantanídeo, esse processo recebe a nomenclatura específica de *transferência de energia*. O retorno radiativo ao estado fundamental a partir do estado excitado 3T_1 é que dá origem ao fenômeno de *fosforescência*. Este processo é na ordem de mil a cem mil vezes mais lento do que o de *fluorescência*, uma vez que o primeiro não é permitido por regras de seleção de spin.¹⁵² Dessa forma, enquanto no estado 3T_1 , a antena possui maior probabilidade de transferir energia para o estado excitado de spin do íon de lantanídeo, que por sua vez pode sofrer relaxação através de processos luminescentes.

A eficiência de como um sistema transforma a energia absorvida em emissão luminosa é caracterizada pelo parâmetro conhecido como rendimento quântico Q , o qual é igual à razão entre o número de fótons emitidos sobre o número de fótons absorvidos pelo sistema em estudo. O parâmetro Q pode ser calculado a partir da constante de velocidade de despopulação do estado excitado k_{obs} (em s^{-1}) e da constante de velocidade do processo radiativo k_{rad} (em s^{-1}). Esses três parâmetros se relacionam através da Equação (17).^{106,152}

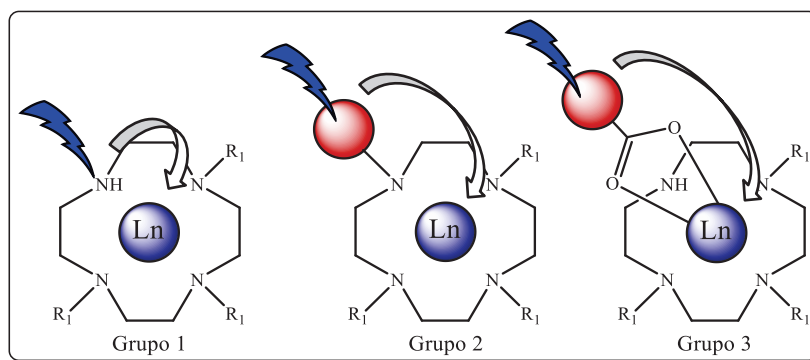
$$Q = \frac{k_{rad}}{k_{obs}} \quad (17)$$

Idealmente, um sistema com $Q = 1$ converteria toda a energia que absorveu para efetuar os processos radiativos de interesse.

Dessa forma, minimizar fenômenos de relaxação não-radiativas e maximizar a taxa de conversão dos processos de CIS e TE são estratégias para obtenção de sistemas com alto rendimento quântico, uma vez que esses processos aproximam o parâmetro k_{rad} de k_{obs} . Uma forma de atingir tais propriedades é utilizar ligantes de caráter rígido, com ligações duplas conjugadas, estruturas aromáticas e com alta capacidade de coordenação.¹⁵²

Nesse cenário, três arquiteturas podem ser generalizadas para a construção de complexos luminescentes baseados na utilização de unidades conhecidas como *antenas*. Essas unidades são constituídas por cromóforos de alta absorvidade molar, responsáveis pela absorção da radiação eletromagnética e transferência da energia associada a essa excitação para o íon de lantanídeo. No primeiro caso, o próprio ligante age como antena. Essa abordagem

apresenta a vantagem de ser um procedimento sintético muito mais simples. No segundo caso, um composto de características já conhecidas de antena, como o fluoreno, acridina, antraceno, complexos de rutênio,¹⁵³ é adicionado à estrutura do ligante para que atuem na captação de radiação eletromagnética. Entretanto, aumentar as dimensões do ligante pode ocasionar um grande acréscimo de relaxação não radiativa devido à perda de energia para a rede, visto o maior número de transições vibracionais possíveis. No terceiro caso, um segundo ligante (auxiliar) é coordenado ao íon de lantanídeo para atuar como antena. Neste caso, a labilidade desse segundo ligante deve ser levada em consideração. Os complexos obtidos a partir dessas abordagens podem ser agrupados como ilustra o **Esquema 13**.



Esquema 7. Diferentes arquiteturas de complexos luminescentes baseados na utilização de antenas. Grupo 1: o próprio ligante atua como antena; grupo 2: uma antena é adicionada a estrutura do ligante; grupo 3: um ligante auxiliar e com função de antena está coordenado ao íon lantanídeo.

Dentre as moléculas candidatas a serem utilizadas como antena na construção de sistemas fluorescentes, complexos de rutênio chamam bastante a atenção devido suas propriedades espectroscópicas, como a presença de bandas de absorção na região do UV-Vis com alto coeficiente de absortividade molar, simplicidade de síntese e alta estabilidade quando utilizados ligantes auxiliares como bipyridina ou fenantrolina. Na literatura é possível encontrar trabalhos que exploram estes sistemas para diversas aplicações, como na construção de células solares com foco na geração de energia sustentável¹⁵⁴, fotocatalisadores¹⁵⁵, tratamentos medicinais fotodinâmicos¹⁵⁶.

Nas últimas décadas, os complexos de rutênio polipiridínicos na forma $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{\text{X}+}$ (sendo L duas unidades de um ligante monodentado ou um ligante bidentado, fechando a esfera de coordenação octaédrica do rutênio) foram extensivamente estudados visto suas propriedades fotofísicas, principalmente de cromóforo, como também a variedade de ligantes que poderiam ser exploradas nos dois pontos de coordenação remanescentes torna esse sistema muito versátil.

Para tanto, o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, e suas derivações, são amplamente utilizados como precursores na obtenção dos materiais de interesse. Com a coordenação da segunda unidade de **bpy** para a formação desse precursor, o centro de rutênio é estabilizado no estado de oxidação $2+$, spin-baixo, de estabilidade relativamente alta em condições ambiente, característica necessária quando são visadas aplicações tecnológicas.

Tendo em vista a expansão dos estudos realizados pelo grupo de pesquisa para a obtenção e caracterização magnética de complexos com íons de elementos do bloco f, naturalmente foi almejada, também, a obtenção de sistemas fotoluminescentes. Nesse cenário, aliando-se os conhecimentos prévios do grupo aos sistemas mais clássicos já reportados na literatura, foi inicialmente proposto a utilização do cromóforo clássico $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ como forma de coletor de energia. Esta molécula antena foi usada como bloco construtor de complexos polinucleares utilizando-se ligantes polifuncionais sintetizados através da abordagem da condensação de Schiff.

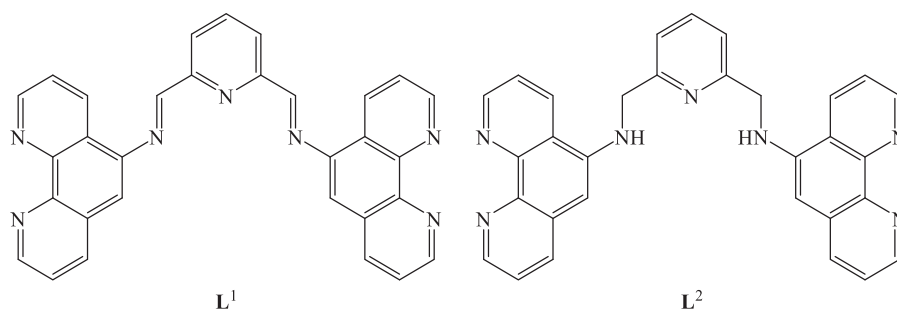
15 OBJETIVOS DESTA ETAPA

15.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar e caracterizar ligantes polifuncionais baseados em fenantrolina. Obter os complexos binucleares de rutênio e avaliar suas propriedades espectroscópicas.

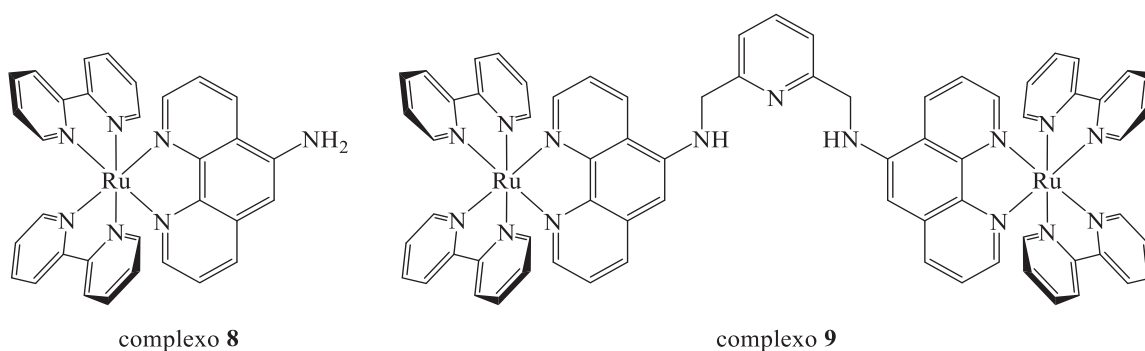
15.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Preparar os complexos **1** e **2**, demonstrados no **Esquema 14**;



Esquema 14. Esquematisação dos ligantes L^1 e L^2 .

- ❖ Caracterizar os ligantes através das técnicas espectroscópicas de ^1H -, ^{13}C - e DEPT-135-NMR, UV-Vis e FTIR;
- ❖ Preparar os complexos apresentados no **Esquema 15**;



Esquema 15. Esquematisação estrutural dos complexos **8** e **9**.

- ❖ Caracterizar os complexos **8** e **9** pelas técnicas de espectrometria de massas, espectroscopias FTIR, Raman, NMR e UV-Vis, voltametria cíclica e espectroeletroquímica.

16 MATERIAIS E MÉTODOS

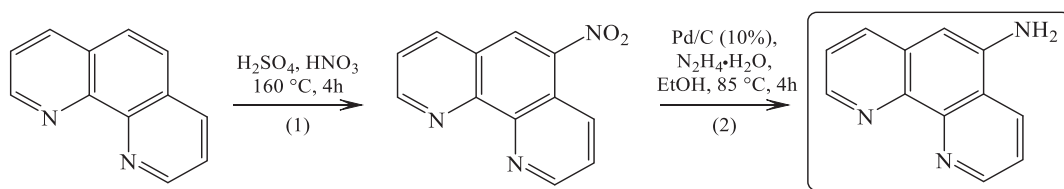
16.1 SÍNTESE DO HNO₃ FUMEGANTE

Para obtenção de HNO₃ fumegante, 110,000 g (1,29 mol) de NaNO₃ foram finamente macerados e adicionados a um balão de fundo redondo contendo 70,0 mL (128,8 g, 1,31 mol) de H₂SO₄, sob agitação. O balão foi acoplado a um sistema de destilação e o HNO₃ foi então destilado na ausência de luz. Durante a maior parte do procedimento a temperatura do vapor de HNO₃ manteve-se constante em 79 °C. Ao verificar o término da evolução de vapor, o líquido amarelo e altamente fumegante foi transferido para um recipiente âmbar devidamente selado e guardado em freezer. Rendimento: 87,7 % (47,0 mL; 70,030 g; densidade = 1,49 g mL⁻¹).

Precauções: o HNO₃ fumegante é um forte agente oxidante, sendo assim aconselhada máxima cautela ao ser manuseado. Este deve ser mantido armazenado em recipiente devidamente vedado, resfriado e na ausência de luz. Deve-se evitar a utilização de luvas nitrílicas ao se trabalhar com o mesmo, tendo em vista que estas reagem violentamente com o HNO₃ fumegante, existindo risco de combustão. Resquícios de H₂SO₄ e HNO₃ podem ser encontrados no balão após a destilação juntamente com o subproduto da reação, sendo aconselhada cautela em seu descarte.

16.2 SÍNTESE DO PRECURSOR 5-AMINO-1,10-FENANTROLINA (PHEN-5-NH₂)

A metodologia utilizada neste etapa tem como base o trabalho de Gunnlaugsson e colaboradores¹⁵⁷. Todas as etapas para a obtenção do precursor mencionado estão descritas sucintamente no **Esquema 16**.



Esquema 16. Esquema de síntese do precursor phen-5-NH₂.

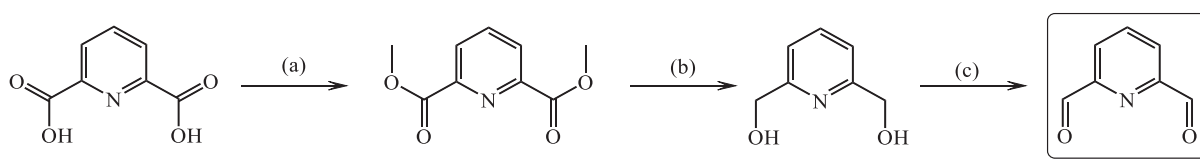
Etapa (1). Em um balão de fundo redondo, 5,000 g (28 mmol) de N-1,10-fenantrolina foram dissolvidos em 30 mL de H₂SO₄. O sistema foi levado a uma temperatura entre 156 e 160°C e, lentamente, 15 mL (22,65 g, 359 mmol) de HNO₃ fumegante foram adicionados sem deixar que a temperatura ultrapassasse 165 °C. Após completada a adição, o sistema foi

mantido sob agitação e refluxo (158 a 160 °C) durante 3 h. Em seguida, a solução foi derramada diretamente sobre gelo e o pH da solução foi levado a um valor próximo de 4 utilizando uma solução de 65 g de NaOH dissolvidos em 300 mL de H₂O. Este último procedimento ocasionou a precipitação de um sólido levemente amarelado, o qual foi separado por filtração. O sólido retido no filtro foi extraído com CHCl₃. Na₂SO₄ anidro foi adicionado a fase orgânica e o sistema foi deixado sob agitação durante 10 min. O sulfato subsequentemente foi separado por filtração e o solvente removido sob vácuo. O produto obtido então foi recristalizado utilizando EtOH. Rendimento: 52,87% (3,3046 g).

Etapa (2). Em um balão de Schlenk e sob atmosfera inerte, foram misturados 0,353 g de 5-nitro-1,10-fenantrolina (**phen-5-NO₂**), 0,100 g de catalisador de Pd em carbono (10 %) e 30 mL de etanol anidro. Ao sistema, 250 µL de N₂H₄·H₂O (65%) foram adicionados, e esse foi mantido sob refluxo (85 °C) e agitação durante 4 h. Após esse tempo, o catalisador foi separado por filtração utilizando uma cama de celite 454. A celite foi então lavada com 100 mL de etanol quente para extração de qualquer produto adsorvido. O solvente do filtrado foi removido sob vácuo e o sólido marrom obtido lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 85,7 % (0,262 g).

16.3 SÍNTESE DO PRECURSOR 2,6-DIFORMILPIRIDINA

A síntese do precursor 2,6-diformilpiridina se deu em três etapas como mostrado no **Esquema 17**.



Esquema 17. Etapas sintéticas para obtenção do precursor 2,6-diformilpiridina.

Etapa (a). Síntese baseada no artigo de Alcock e colaboradores¹⁵⁸. Em um balão de fundo redondo, 10,000 g de ácido piridina-2,6-dicarboxílico foi dissolvido em 200 mL de MeOH. A esta solução 80 mL de 2,2,-dimetoxipropano e 6,5 mL de HCl concentrado foram adicionados. A mistura foi mantida em refluxo e agitação durante 4 h, sendo protegida por um tubo de CaCl₂. Após esse tempo, o aquecimento foi cessado e continuou-se a reação sob agitação por uma noite. O sólido formado foi então separado por filtração e lavado com uma pequena quantidade de MeOH e éter etílico e seco sob vácuo, sendo caracterizado como o produto desejado (8,030 g). O solvente do filtrado foi removido sob vácuo, resultando em um

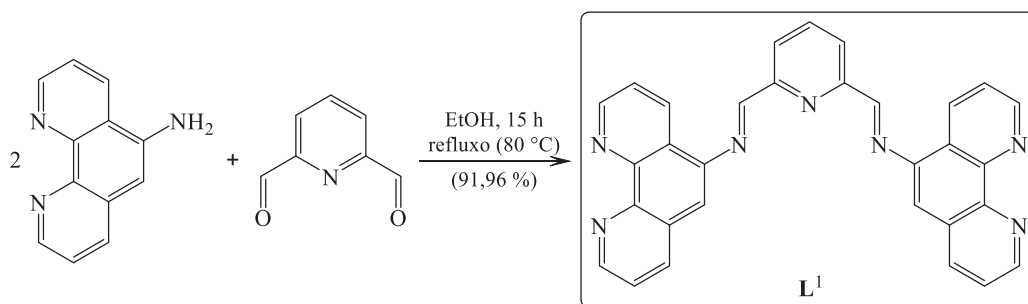
sólido de coloração marrom, o qual foi lavado com éter etílico e o sólido branco resultante foi coletado (4,003 g). Rendimento das frações combinadas: 97 % (12,033 g).

Etapa (b). Síntese baseada no trabalho de Shi e colaboradores¹⁵⁹. Em um balão de fundo redondo, 5,000 g (25,6 mmol) de dimetilpiridina-2,6-dicarboxilato foi dissolvido em 50 mL de THF. Ao sistema, 4,210 g (110,5 mmol) de NaBH₄ foi adicionado lentamente e este foi mantido sob agitação, à temperatura ambiente, por 12 h. Após esse tempo, o solvente foi removido sob vácuo e ao resíduo sólido foram adicionados 30 mL de H₂O. O pH do sistema foi ajustado para 2 com a adição de HCl concentrado, ocasionando a precipitação de um sólido branco. Subsequentemente, o sistema foi tratado com uma solução saturada de Na₂CO₃ até completa dissolução do material em suspensão. O produto então foi extraído da fase aquosa com CHCl₃ utilizando um extrator líquido-líquido contínuo durante 72 h. Em seguida, o solvente foi removido da fase orgânica sob vácuo e o sólido obtido lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 85,2 % (3,1 g).

Etapa (c). Síntese baseada no trabalho de Coogan e colaboradores¹⁶⁰. Em um balão de Schlenk, sob atmosfera inerte de Ar, 6,500 g de 2,6-dimetanolpiridina foram dissolvidos em 150 mL de 1,4-dioxano, juntamente com 5,183 g de SeO₂. A reação foi mantida em refluxo (105 °C) durante 4 h. Em seguida, o sistema foi filtrado utilizando cama de celite. O filtrado foi então mantido em freezer durante uma noite. Após isso, o solvente do sistema foi removido sob vácuo e o sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash utilizando DCM como eluente. Rendimento: 3,788 g (60,02 %). Caso o sólido gradualmente venha a apresentar coloração rosada, nova purificação deve ser conduzida para remoção de Se coloidal.

16.4 SÍNTESE DA PIRIDINA-2,6-BIS(N-(1,10-FENANTROLINA-5-IL)METANIMINA) (L¹)

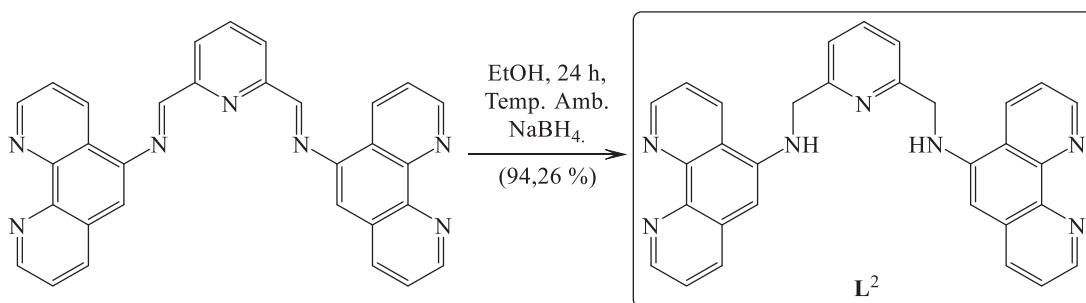
Em um balão de fundo redondo, 500 mg (2.55 mmol) de 5-amina-1,10-fenantrolina foi suspenso em 50 mL de etanol, juntamente com 173 mg (1,28 mmol) de 2,6-diformilpiridina. A reação foi mantida durante 24 h sob agitação e refluxo (85 °C). Após esse tempo, o solvente da reação foi removido sob vácuo e o sólido obtido foi lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 91,96% (0.577 mg). **Esquema 18.**



Esquema 18. Esquema de síntese do Ligante L^1 .

16.5 SÍNTESE DA PIRIDINA-2,6-BIS(N-(1,10-FENANTROLINA-5-IL)METANAMINA) (L^2)

0,350 g (0,715 mmol) de L^1 foram suspensos em 50 mL de etanol. Ao sistema, 0,540 g (14,300 mmol) de NaBH_4 foram adicionados e a reação foi mantida sob agitação durante 24 h. O solvente da reação foi removido sob vácuo e 100 mL de H_2O foram adicionados ao sistema, o qual foi deixado sob agitação durante 1 h. O sólido amarelo em suspensão foi separado por filtração, lavado com 10 mL de H_2O gelado e 50 mL de éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 0,333 g (94,26 %). **Esquema 19.**

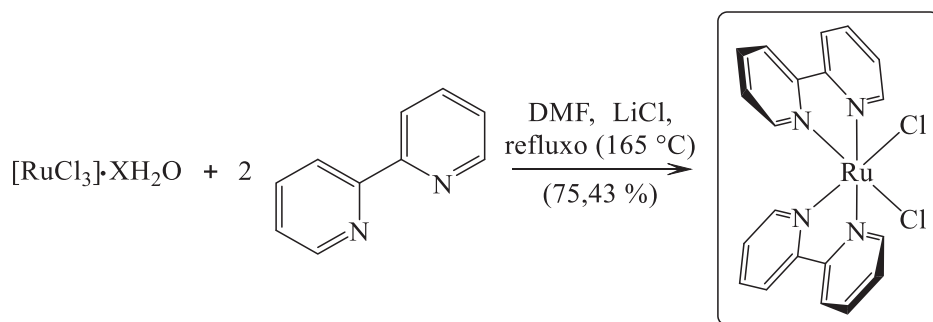


Esquema 19. Esquema de síntese do Ligante L^2 .

16.6 SÍNTESE DO COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{BPY})_2\text{Cl}_2]$

Previamente à síntese, o pré-tratamento do $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ foi realizado. Esse procedimento consiste em manter uma solução de 0,400 g de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ em 30 mL de etanol sob refluxo (85 °C) até a obtenção de uma solução de coloração verde escura (≈ 3 h). Ao final desta etapa, o sistema é filtrado caso seja evidenciado sólido em suspensão, seguido de lavagem com etanol. Após isso, a solução resultante foi concentrada sob vácuo até um óleo escuro ser obtido e, ao sistema, 4 mL de DMF, 0,478 g (3,060 mmol) de **bpy** e 0,324 g (7,64 mmol) de LiCl foram adicionados. A reação foi deixada sob refluxo (165 °C) durante 6 h. Após esse tempo, o produto foi precipitado através da adição de 40 mL de acetona. O sólido roxo escuro

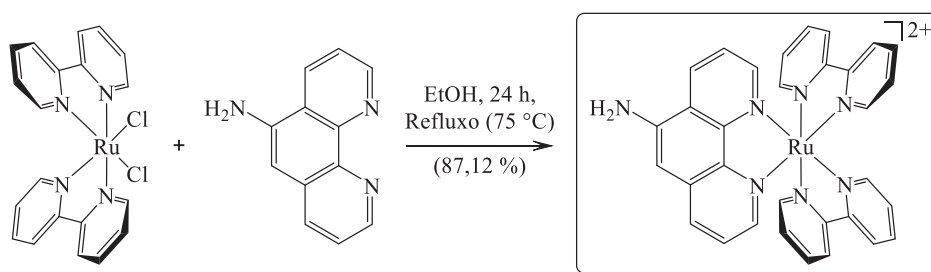
obtido foi então separado por filtração, lavado com pequenos volumes de água e etanol, ambos gelados, e seco sob vácuo. Rendimento: 75,43 % (0,559 g). A reação está sumarizada no **Esquema 20**.



Esquema 20. Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$.

16.7 SÍNTESE DO COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{BPY})_2(\text{NH}_2\text{-PHEN})](\text{PF}_6)_2$ (**8**)

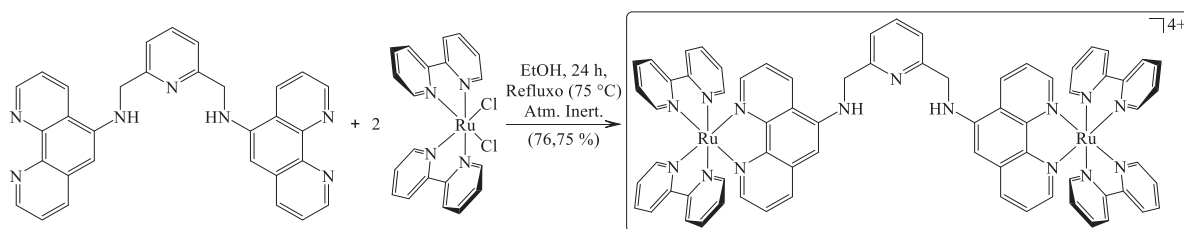
Em um balão de fundo redondo, 200 mg (0,41 mmol) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ e 80 mg (0,51 mmol) de **NH₂-phen** foram dissolvidos em 50 mL de etanol. O sistema foi levado ao refluxo (75 °C) e a reação foi mantida sob agitação durante 24 h. Em seguida, o solvente da reação foi removido sob vácuo e o sólido obtido lavado com éter e seco sob vácuo. O produto foi purificado por cromatografia em alumina, inicialmente utilizando uma mistura 9:1 de ACN/EtOH para eluir o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ que não reagiu, seguido da eluição do produto desejado com EtOH a quente. O EtOH foi removido sob vácuo e o sólido vermelho resultante dissolvido em um mínimo de água para então ser precipitado utilizando 0,800 g (2 mmol) de TBAPF₆. O produto final foi lavado com água e éter etílico. Rendimento: 87,12 % (0,321 mg). A reação está esquematizada no **Esquema 21**.



Esquema 21. Síntese do complexo **8**.

16.8 SÍNTESE DO COMPLEXO $[\{Ru(bpy)_4\}_2(\mu-L^2)](PF_6)_4$ (**9**)

Em um balão de schlenk e sob atmosfera inerte, 495 mg (1,02 mmol) de $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ e 250 mg (0,51 mmol) de L^2 foram dissolvidos em 150 mL de etanol anidro. O sistema foi levado ao refluxo (75 °C) e a reação foi mantida durante 24 h sob agitação. Após esse tempo, um produto roxo foi formado. O solvente da reação foi removido sob vácuo e o sólido obtido lavado com acetona e seco sob vácuo. O sólido então foi purificado por cromatografia em alumina, inicialmente utilizando uma mistura 9:1 de ACN/EtOH para eluir o $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ que não reagiu, seguido da eluição do produto desejado com EtOH a quente. O sólido obtido foi então dissolvido em um mínimo de água e precipitado com 1,200 g (3,00 mmol). Rendimento: 76,75 % (0,572 mg). A reação está apresentada no **Esquema 22**.



Esquema 22. Síntese do complexo **9**.

17 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As discussões acerca dos precursores piridina-2,6-dicarboxilato de metila, 2,6-dimetanolpiridina, piridina-2,6-dicarbaldeído, **phen-5-NO₂**, **phen-5-NH₂**, **L¹**, [Ru(**bpy**)₂Cl₂] e complexo **8** estão agrupadas nos **Apêndices F.1–8**.

17.1 CARACTERIZAÇÃO DO **L²**

Para o ligante em sua forma reduzida, **L²**, observa-se em seu espectro de ¹H-NMR, **Figura 53(a)**, padrões de desdobramentos iguais aos observados para hidrogênios em posições similares no ligante insaturado **L¹** (**Apêndice F.6, Figura A13(a)**, página 197) porém com constantes de acoplamento ligeiramente diferentes. Uma principal diferença entre os espectros de **L¹** e **L²** está no sinal relativo aos hidrogênios das posições 4 deste último, os quais se apresentaram na forma de um dubleto, referente aos seus acoplamentos com os hidrogênios das aminas, que, por sua vez, são observados na forma de um triplete em 5,94 ppm. A análise das constantes de acoplamento está apresentada resumidamente na tabela inserida na **Figura 54**. Além disso, a equivalência entre os átomos na estrutura de **L²** é concordante a um grupo de ponto C_{2v}, sendo então enumerados de acordo com a estrutura mostrada na **Figura 54**.

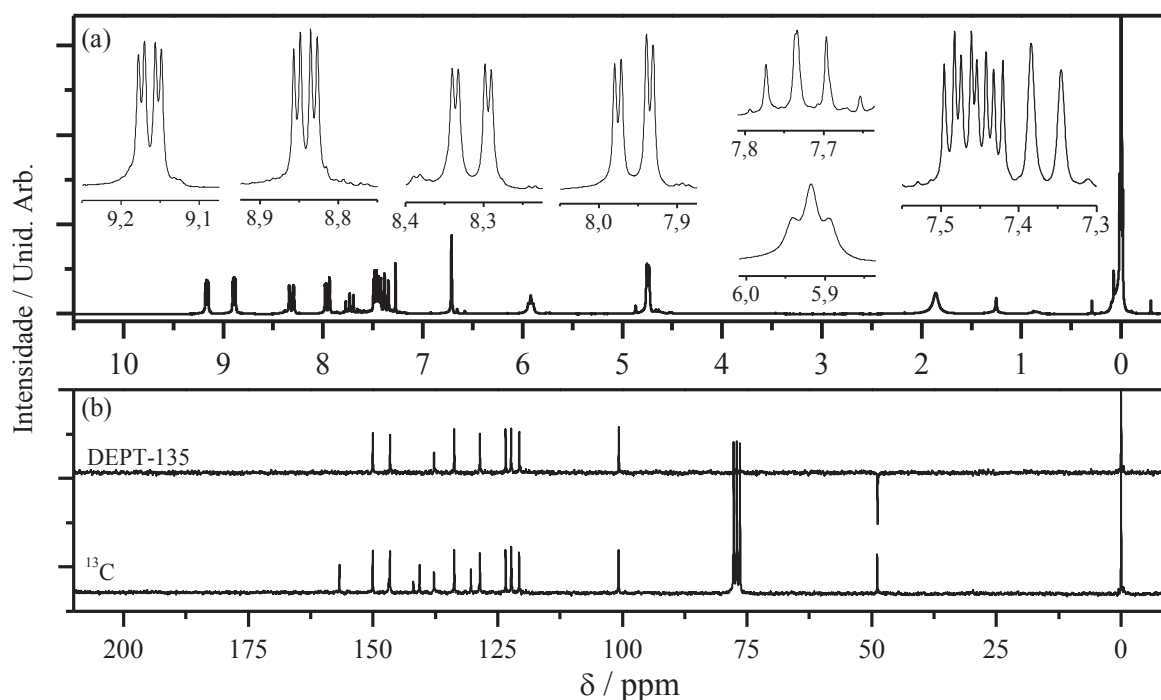


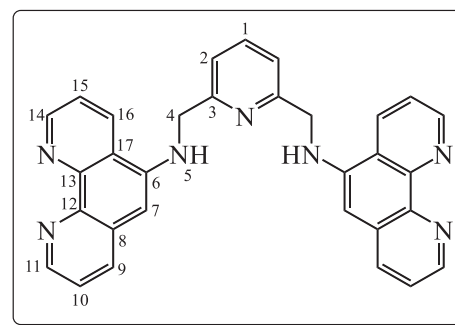
Figura 53. Espectros de NMR de (a) ¹H e (b) ¹³C {¹H} e DEPT-135 {¹H} do ligante **L²** em CDCl₃, utilizando TMS como referência.

No espectro de ^{13}C -NMR, **Figura 53(b)**, são observados dezesseis sinais: 156,68, 150,01, 146,80, 146,56, 141,84, 140,60, 137,71, 133,65, 130,31, 128,50, 123,35, 122,24, 122,11, 120,64, 100,73 e 48,85 ppm. Este conjunto de sinais está de acordo com o esperado, visto a simetria da molécula, como também condizem com dados publicados anteriormente na literatura¹⁶¹. Novamente, tentativas de atribuição dos sinais não foram feitas devido a grande semelhança de comportamento entre os sistemas de spins compostos pelos hidrogênios 14–16 e 9–11.

No espectro de DEPT-135, **Figura 53(b)**, são observados dez sinais. Dessa forma, os carbonos referentes aos sinais em 156,68, 146,80, 141,84, 140,60, 130,31, 122,11 ppm no espectro de ^{13}C são atribuídos aos carbonos quaternários do composto. Entretanto, não há informações suficientes para uma atribuição mais precisa. Vale ressaltar o sinal em 48,85 ppm possui fase contrária as dos demais, sendo então atribuindo inequivocamente ao carbono secundário relativo à posição 4.

Adicionalmente, cálculos quânticos foram realizados com a ajuda do software ORCA, com nível de teoria PBE0/Def2-TZVP(-f). A estrutura otimizada do ligante **L**² pode ser vista na

Figura 55. Nela é possível observar que o ligante retém uma conformação não planar como forma de reduzir efeitos de repulsão estérica entre o anel piridínico central e as fenantrolinas laterais. A **Tabela 11** traz valores dos comprimentos e ângulos de ligação relevantes. O resultado do cálculo confirma a simetria C_{2v} para o ligante, visto os valores muito próximos para os comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos C10, C11, N12 e N34, por exemplo.



^1H	δ / ppm (multiplicidade)	J_n / Hz
1	7,758(t)	$J = 7,7$
2	7,388(d)	$J = 7,7$
4	4,523(d)	$J = 4,6$
5	5,941(t)	$J = 4,6$
7	6,736(s)	-
9	8,339(dd)	$J = 8,4$ $J = 1,5$
10	8,339(dd)	$J = 8,4$ $J = 4,3$
11	9,187(dd)	$J = 4,3$ $J = 1,5$
14	8,915(dd)	$J = 4,3$ $J = 1,6$
15	7,475(dd)	$J = 8,1$ $J = 4,3$
16	7,979(dd)	$J = 8,1$ $J = 1,6$

Figura 54. (Acima) Estrutura do ligante **L**² e (abaixo) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento.

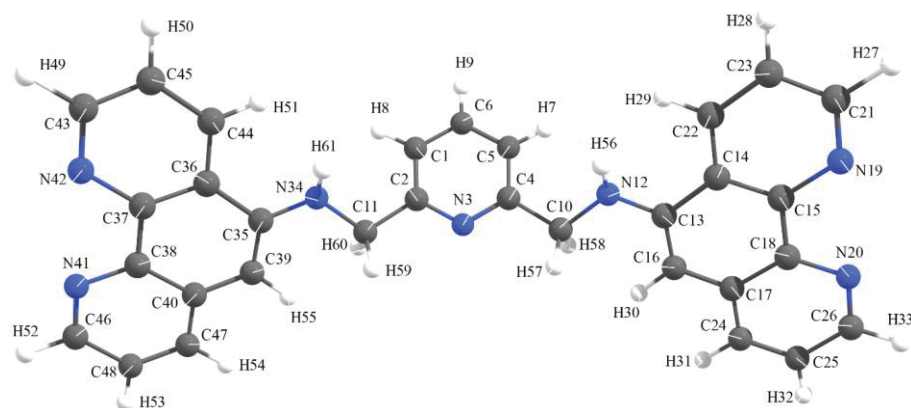


Figura 55. Geometria otimizada para o ligante L^2 calculada a partir do software ORCA.

Adicionalmente, o cálculo dos MOs do ligante L^2 , através da análise de seus NBOs, foi realizado. Na **Figura 56** é possível visualizar um diagrama de energias relativas dos orbitais de fronteira para o ligante, juntamente com imagens de suas superfícies de contorno. É possível observar através dessa análise que os MOs HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 possuem contribuição majoritária de orbitais das fenantrolinas, juntamente com uma pequena contribuição dos nitrogênios 12 e 34, estando deslocalizados sobre os anéis aromáticos destas.

No espectro vibracional do ligante L^2 , **Figura 57**, pode-se observar na região de 3800 a 2700 cm^{-1} um conjunto de bandas. A mais alargada e intensa, centrada em 3354 cm^{-1} , é atribuída a modos de estiramentos $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de água e/ou etanol adsorvidas material, remanescentes da etapa de síntese. Também são observadas bandas menos intensas centradas em 3052 e 2938 cm^{-1} , atribuídas a estiramentos $\nu(\text{N-H})$ das funções aminas presentes na estrutura do ligante, tendo em vista que nesta mesma região no espectro do análogo insaturado L^1 (**Apêndice F.6, Figura A17**, página 200) não são observadas estas bandas.

Já na região de 1700 a 1520 cm^{-1} , duas bandas podem ser observadas, as quais são atribuídas aos modos vibracionais $\nu(\text{C=N})$ das funções imina das bipiridinas, das fenantrolinas e da piridina central. Comparativamente, esta mesma região no espectro do análogo insaturado

Tabela 11. Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação calculados para o ligante L^2 .

Ligação	
C2–N3	1,344
C4–N3	1,344
C2–N11	1,512
C4–C10	1,512
C10–N12	1,454
C11–N34	1,929
N12–C13	1,392
N34–C35	1,392
C4–C10–N12	111,42
C2–C11–N34	111,42
C10–N12–C13	120,30
C11–N34–C35	120,26

apresenta um maior número de bandas (quatro), uma vez existindo a presença das funções imínicas que fazem a ligação entre a piridina e as fenantrolinas, resultado que é coerente uma vez que é feita a redução destas funções para a formação do ligante saturado L^2 .

Ademais, bandas entre 1400 até 200 cm^{-1} estão relacionadas a modos vibracionais do sistema aromático da fenantrolina, ressaltando-se a banda em 738 cm^{-1} , constatada também no

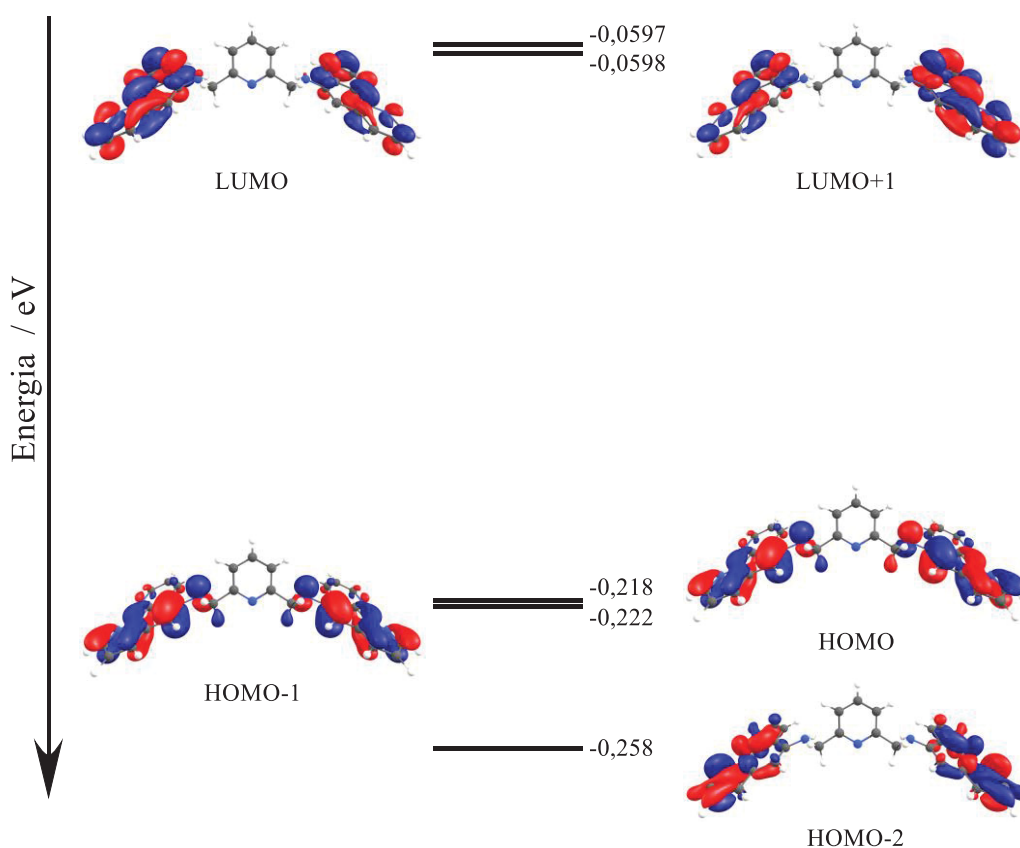


Figura 56. Diagrama de OMs para o ligante L^2 .

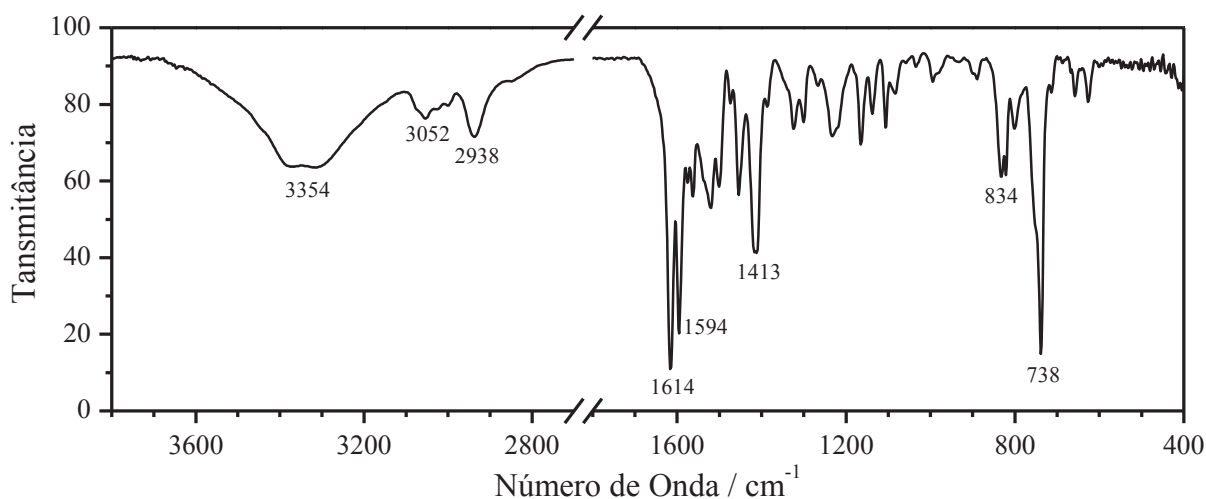


Figura 57. Espectro FTIR do ligante L^2 em pastilha de KBr.

espectro do ligante L^1 , a qual é atribuída ao modo vibracional de deformação angular fora do plano do anel das fenantrolinas, segundo trabalhos teóricos de Reiher e colaboradores¹⁶².

Com o conjunto de dados apresentados é possível afirmar o sucesso de síntese do ligante L^2 , sendo possível então prosseguir para as sínteses dos complexos objetivados neste trabalho.

17.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPLEXO 9

Como forma inicial de caracterização do complexo **9**, espectros ESI-HRMS foram obtidos. Nestes, foi observado o pico molecular de interesse, relativo ao complexo desejado, onde o sinal de maior intensidade está centrado em 330,232 m/z, o qual corresponde ao íon $[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu-L^2)]^{4+}$, **Figura 58(a)**. Em seu espectrograma é possível observar a distribuição isotópica causada pelos diferentes isótopos estáveis do rutênio. Como o complexo possui dois átomos deste elemento, a distribuição não está diretamente associada à abundância atômica de um centro metálico, mas sim da combinação entre as probabilidades dos dois, tornando o perfil da distribuição mais complexo. A **Figura 58(b)**

mostra o perfil isotópico calculado, onde é possível observar grande semelhança com os dados experimentais. Dessa forma, a concordância entre os dois é um forte indício de sucesso de síntese do complexo almejado.

Adicionalmente, o complexo **9** foi caracterizado por espectroscopia de 1H -, ^{13}C - e DEPT-135-NMR. No espectro de 1H , **Figura 59(a)**, um conjunto de sinais foi observado entre 6,75 e 8,80 ppm, associado aos grupos aromáticos do composto. Devido a sobreposição entre os sinais, as constantes de acoplamento e multiplicidades não puderam ser determinadas com precisão e não serão discutidas em mais detalhes. Ademais, um sinal centrado em 4,83 ppm também foi observado, o

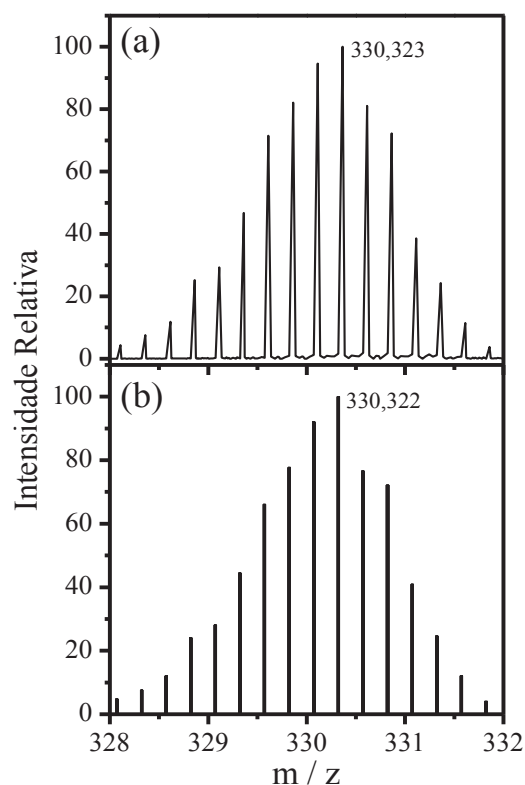


Figura 58. (a) ESI-HRMS no modo positivo mostrando o padrão isotópico do fragmento molecular do complexo $[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu-L^2)](PF_6)_4$. ACN foi utilizada como solvente. (b) Padrão isotópico calculado para o fragmento molecular.

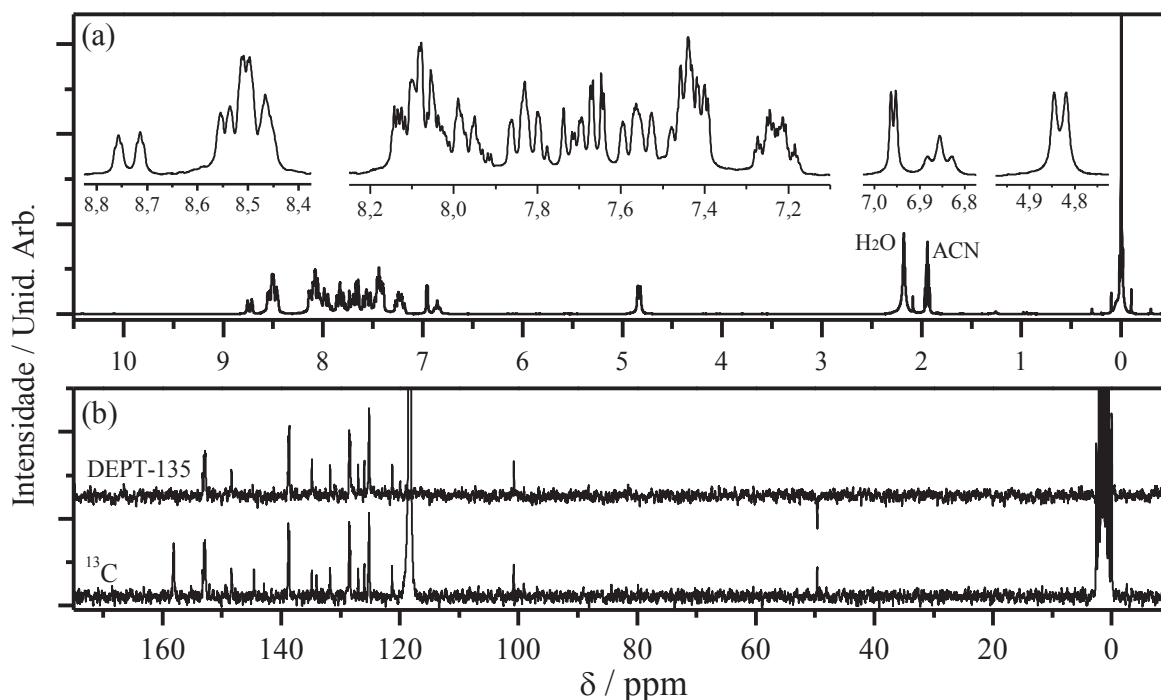


Figura 59. Espectro de NMR 200 MHz de (a) ^1H e (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-L}^2)](\text{PF}_6)_4$ em ACN-d_3 .

qual foi atribuído aos quatro hidrogênios ligados aos únicos dois carbonos secundários da estrutura.

No espectro de ^{13}C -NMR, **Figura 59(b)**, são observados um total de 25 sinais, um a menos que o número previsto (caso sejam consideradas equivalentes as quatro unidades do ligante **bpy**), provavelmente devido a sobreposição espectral entre sinais. Já no DEPT-135, são identificados 18 sinais, sendo aquele em 48.65 ppm de fase contrária aos demais, dessa forma atribuído aos carbonos secundários do complexo. De acordo com a estrutura molecular do composto **9**, possuímos oito carbonos quaternários não equivalentes em um total de 26, resultando em 16 carbonos ativos nos ensaios de DEPT-135, coerente com o resultado obtido.

Adicionalmente, Cálculos teóricos foram realizados e a geometria otimizada para o complexo **9** está apresentada na **Figura 60**. Juntamente a esta, são apresentadas as superfícies de contorno dos orbitais HOMO e LUMO+1 para este composto, onde é possível observar que ambas estão localizadas majoritariamente sobre as regiões periféricas do composto. O orbital HOMO apresenta-se deslocalizado sobre as unidades dos ligantes **bpy** e a parte da fenantrolina do ligante L^2 , ou seja, regiões adjacentes aos centros metálicos. Já o orbital LUMO encontra-se localizado majoritariamente sobre uma das fenantrolinas presentes no ligante L^2 , possuindo uma pequena deslocalização sobre a piridina central do composto **9**.

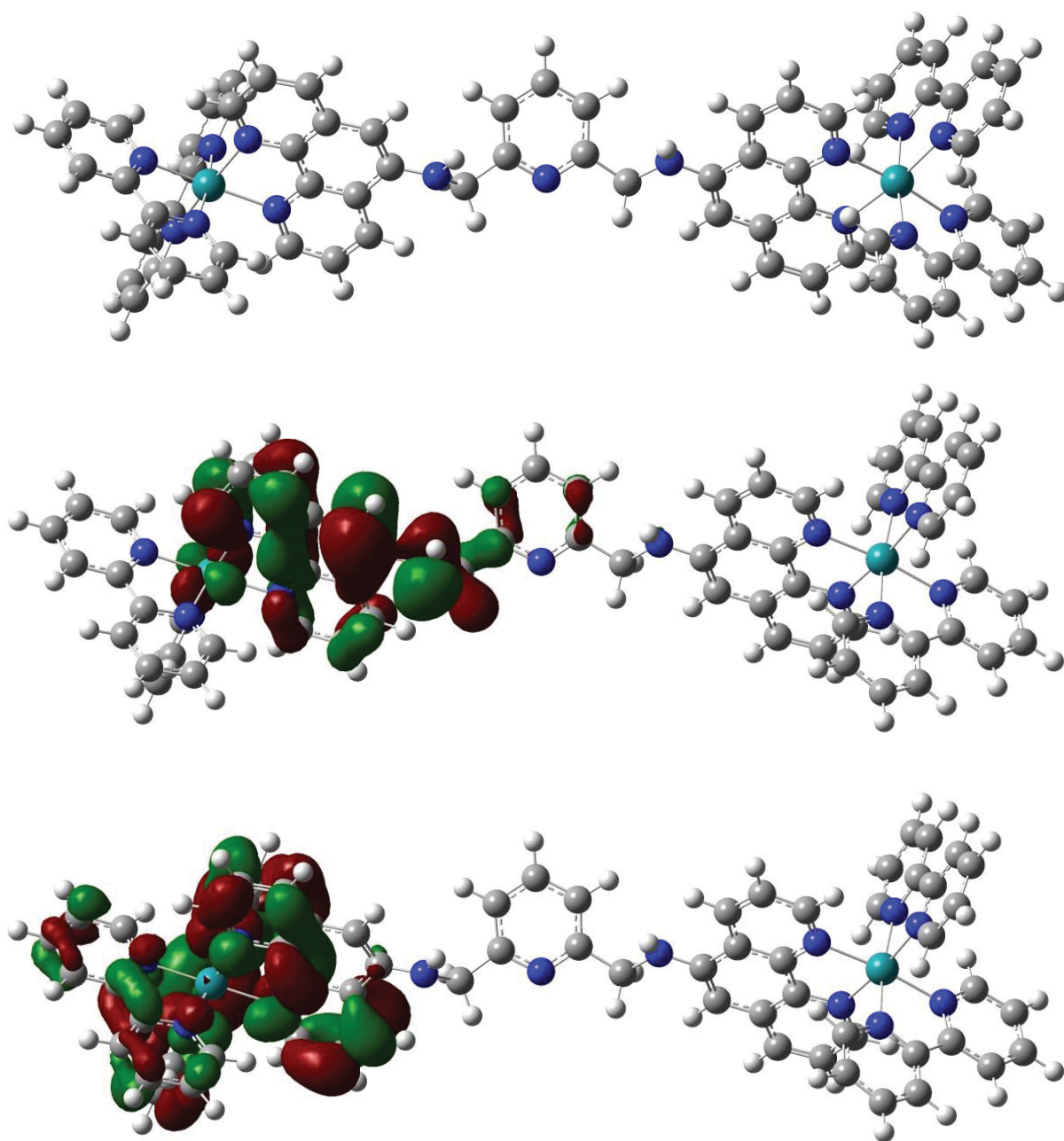


Figura 60. (acima) Geometria otimizada para o complexo **9** seguida dos orbitais (centro) LUMO+1 e (abaixo) HOMO.

17.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPIA NO UV-VIS E ELETROQUÍMICA DO COMPLEXO **9**

O espectro no UV-Vis para o composto **9**, **Figura 61(a)**, mostra-se muito semelhante ao do complexo **8** (**Apêndice F.8**, **Figura A21(a)**, página 204). É possível observar cinco principais bandas na região do UV (211, 240, 253, 269 e 285 nm) e quatro no visível (340, 372,

419 e 461 nm). O primeiro conjunto diz respeito a transições internas dos ligantes **bpy** e L^2 . Fazendo a comparação entre o espectro do complexo com os dos ligantes, **Figura 61(b) e (c)**, é possível notar grandes semelhanças, sendo possível atribuir as bandas em 240, 269 e 285 nm a transições relativas ao ligante **bpy**, enquanto que bandas em 211 e 253 nm dizem respeito as transições do ligante L^2 . O conjunto de bandas na região do visível são caracterizadas como transições do tipo MLCT $d(Ru) \rightarrow \pi^*(bpy)$ para a banda em 372 nm e $d(Ru) \rightarrow \pi^*(L^2)$ para a de 461 nm.¹⁶³

O estudo eletroquímico do complexo **9** foi realizado por meio da técnica de VC em ACN e seu perfil voltamétrico está apresentado na **Figura 62**. Na região de 1,00 a 2,00 V podem ser observados quatro processos oxidativos quimicamente irreversíveis (resultado semelhante é observado para o complexo **8**, apresentado no

Apêndice F.8, Figura A21(b), página 204). Comumente, reações redox envolvendo núcleos de Ru apresentam boa reversibilidade eletroquímica.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ Dessa maneira, estas ondas devem estar associadas a processos oxidativos irreversíveis do ligante L^2 . Como forma de confirmar esta hipótese, ensaios eletroquímicos adicionais dos ligantes **phen-5-NH₂** e L^2 foram realizados e estão apresentados no **Apêndice F.11, Figura A25(a) e (b)**, página 207, respectivamente. Estes ensaios foram realizados em DMF anidro devido à baixa solubilidade do ligante L^2 em ACN, fator limitante para a obtenção de boas VCs deste composto. A partir destes novos dados foi constatado que ambos os ligantes são eletroquimicamente ativos, possuindo um processo de oxidação irreversível quimicamente próximo a 1,5 V. Tendo em vista a mudança de solvente, os testes foram repetidos para os complexos **8** e **9** e, apesar da menor janela de potencial

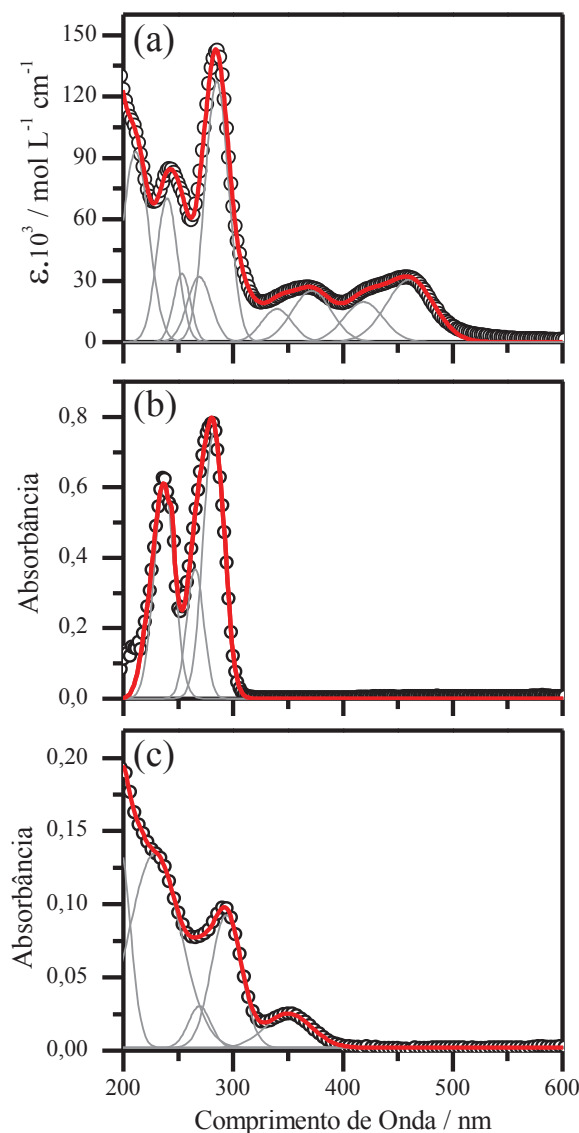


Figura 61. (○) Espectros de absorção no UV-Vis do (a) complexo **9**, (b) ligante **bpy** e (c) L^2 em ACN. (—) Gaussianas ajustadas. (—) Soma das curvas.

apresentado pelo solvente, foi observado o processo oxidativo irreversível próximo a 1,5 V para ambos. Sendo assim, confirma-se que os processos observados para o complexo **9** próximos a 1,5 V são referentes à oxidação da fenantrolina presente no ligante **L**². Conclui-se, também, que, na janela trabalhada, os núcleos de rutênio são eletroquimicamente inativos para este composto.

Já na região de -1,00 a -1,80 V são observados dois processos catódicos, em -1,37 e -1,53 V, acompanhados de dois processos anódicos em -1,29 e -1,21 V. Estes processos são classicamente atribuídos à redução reversível das unidades de **bpy** coordenadas a centros de rutênio(II), como mostram dados publicados anteriormente.¹⁶⁶⁻¹⁶⁹ Dessa forma, atribui-se os pares redox observados na região de -1,00 a -1,80 V na VC do complexo **9** as reações de oxirredução das unidades de **bpy**.

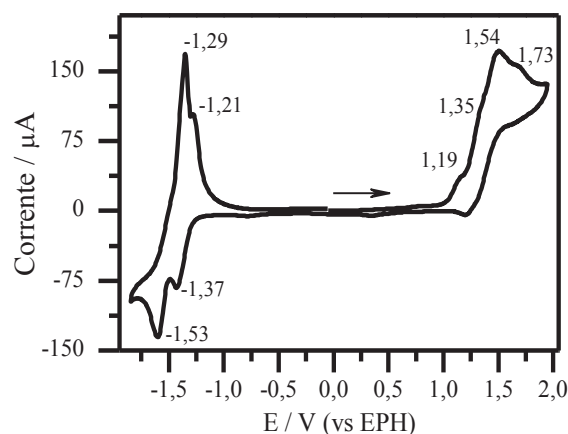


Figura 62. Voltametria cíclica do complexo **9** em ACN, utilizando TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito suporte, eletrodo de Ag/AgCl/KCl 3,5 mol L⁻¹ como referência e platina como contra-eletródo. Velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹.

17.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DO COMPLEXO **9**

A **Figura 63** apresenta os espectros vibracionais FTIR e Raman para o complexo **9** e os dados extraídos destas análises estão agrupados na **Tabela 12**. É possível observar que

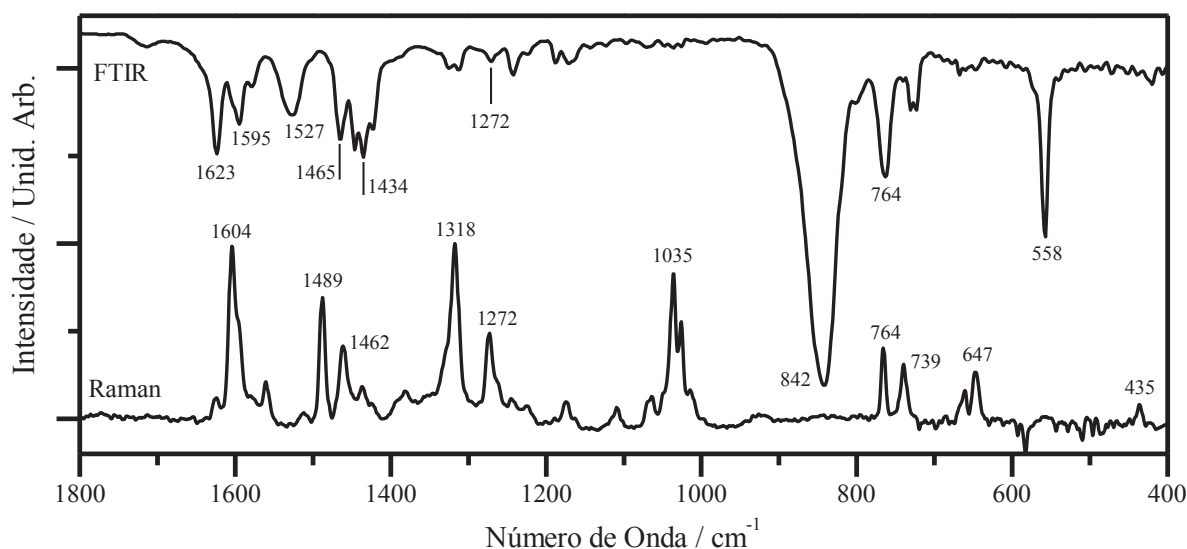


Figura 63. Espectros vibracionais de FTIR em pastilha de KBr e Raman (1064 nm) para o complexo **9**.

apenas as bandas em 1272 e 764 cm^{-1} estão presentes em ambos os espectros. No FTIR é possível observar um conjunto de bandas de maior intensidade entre 1400 e 1700 cm^{-1} , sendo aquelas em 1623 e 1595 cm^{-1} atribuídas a modos normais que possuem contribuição do estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ dos anéis piridínicos tanto das **bpys**, quanto do ligante **L**².^{170,171} Quando comparadas as respectivas bandas no espectro do ligante livre, observa-se que a primeira apresenta um deslocamento de 10 cm^{-1} para maiores valores de número de onda no espectro do composto **9**, enquanto a segunda não apresenta deslocamentos significativos. Bandas na região de 1500 a 1000 cm^{-1} são atribuídas a modos normais de estiramento e deformação angular do esqueleto carbônico das estruturas aromáticas dos ligantes^{162,172,173}. As bandas 842 e 558 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos modos de estiramento assimétrico (F_{1u}) e de deformação angular (F_{1u}) do contraíon $(\text{PF}_6)^-$.¹⁷⁴

A **Figura 64** apresenta os espectros de Raman ressonante do complexo **9**, registrados em três comprimentos de onda de excitação, e a **Tabela 12** contém a atribuição tentativa das principais bandas. Praticamente todos os modos vibracionais sofreram intensificação ressonante, sendo a maior magnitude observada sob a excitação em 457 nm. A banda em 1489 cm^{-1} no

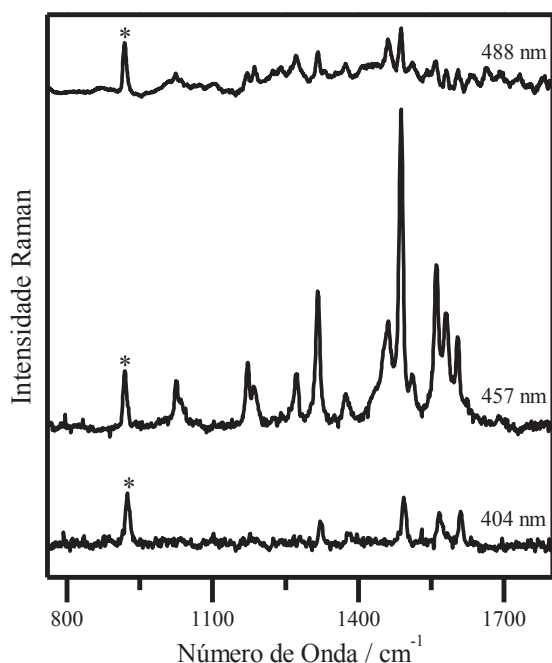


Figura 64. Espectro Raman com lasers de diferentes comprimentos de onda do complexo **9** dissolvido em ACN. * Sinal referente ao solvente.

Tabela 12. Bandas observadas nos espectros vibracionais FTIR e Raman do complexo **9**, juntamente com suas atribuições tentativas.

Número de onda (cm^{-1})		Atribuição ^{153,161–165}
FTIR	Raman	
1623	-	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{bpy}, \text{L}^2$
-	1604	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{bpy}, \text{L}^2$
1595	-	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{bpy}, \text{L}^2$
-	1489	$\delta(\text{H}-\text{C}=\text{C})\text{bpy}, \text{L}^2$; $\nu(\text{C}=\text{C})\text{bpy}, \text{L}^2$
1465	-	$\delta(\text{H}-\text{C}=\text{C})\text{L}^2$; $\nu(\text{C}=\text{C})\text{L}^2$
-	1462	$\delta(\text{H}-\text{C}=\text{C})\text{L}^2$; $\nu(\text{C}=\text{C})\text{L}^2$
1434	-	$\delta(\text{H}-\text{C}=\text{C})\text{L}^2$; $\nu(\text{C}=\text{C})\text{L}^2$
-	1318	$\delta(\text{H}-\text{C}=\text{C})\text{bpy}$; $\nu(\text{C}=\text{C})\text{bpy}$
1272	1272	$\delta(\text{H}-\text{C}=\text{C})\text{L}^2$
-	1035	$\delta(\text{H}-\text{C}=\text{C})\text{bpy}$
842	-	$\nu(\text{P}-\text{F})$
764	764	$\delta(\text{C}-\text{C}=\text{C})\text{L}^2$
-	739	$\delta(\text{H}-\text{C}=\text{C})\text{L}^2$
558	-	$\delta(\text{F}-\text{P}-\text{F})$

espectro Raman, que possui uma forte contribuição de modos de estiramento $\delta(\text{H-C}=\text{C})$ e deformação angular $\nu(\text{C}=\text{C})$ de ambos os ligantes, foi que sofreu a maior intensificação ressonante, como pode ser visto a partir da **Figura 65(a)**. O perfil de excitação Raman mostrou ainda que a maior intensificação ocorreu no comprimento de onda que coincide com o máximo de absorção da banda em 461 nm do espectro UV-Vis, **Figura 65(b)**. Esta banda foi atribuída à uma transferência de carga $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$, e este resultado demonstra que o principal cromóforo associado a este evento tem contribuição majoritária da função imina presente nos anéis das fenantrolinas do ligante L^2 e das **bpys**. A contribuição predominante desta função química para o orbital LUMO+1 pode ser vista na **Figura 60**.

O ombro que aparece no espectro eletrônico do complexo **9**, notado com um asterisco na **Figura 65(b)**, contribui para o alargamento da banda centrada em 461 nm. A diferença de energia entre o máximo destes é aproximadamente de 1695 cm^{-1} , um valor próximo do modo de vibração do esqueleto das iminas $\nu(\text{C}=\text{N-R})$, e sugere, portanto, que o ombro representa um componente vibrônico da transição eletrônica centrada em 461 nm. Ou seja, a transição envolve

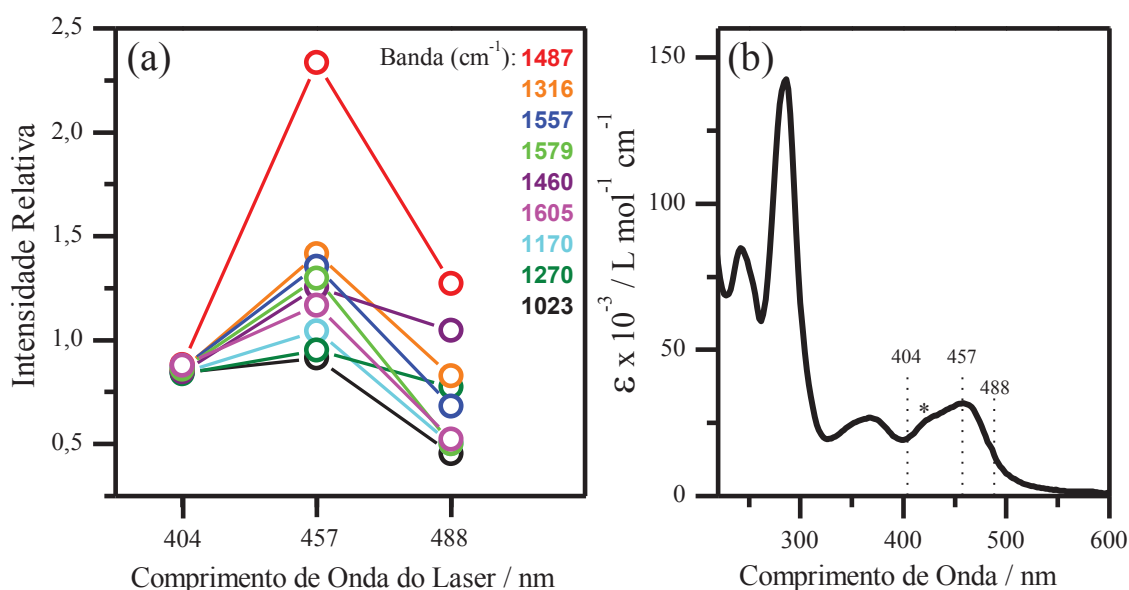


Figura 65. (a) Espectro UV-Vis do complexo **9**. (b) Gráfico da intensificação relativa das diferentes bandas observadas nos ensaios de Raman ressonante em função de lasers com diferentes comprimentos de onda.

um único estado eletrônico excitado, porém dois estados vibracionais distintos.

18 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesta etapa do trabalho foram obtidos com sucesso os ligantes L^1 e L^2 , almejados nos objetivos iniciais do projeto. Estes foram devidamente caracterizados através de técnicas de NMR e cálculos teóricos.

Reações de complexação entre o ligante L^2 e $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ foram conduzidas e um complexo binuclear de fórmula $[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu-L^2)_2](PF_6)_4$, complexo **9**, foi isolado e devidamente caracterizado por diversas técnicas espectroscópicas, como UV-Vis, NMR, FTIR, Raman, Raman Ressonante e espectroeletroquímica, além da realização de cálculos teóricos e ensaios de eletroquímica.

A estrutura do complexo **9** foi caracterizada através das técnicas de ESI-HRMS, onde foi observado o pico molecular para o cátion complexo $[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu-L^2)_2]^{4+}$, e espectroscopias de 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - e DEPT-135 $\{^1H\}$ -NMR. Além disso, estudos espectroscópicos foram conduzidos, e o composto teve seus espectros eletrônico e vibracional interpretados, com evidência de coordenação das unidades $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ ao ligante polidentados L^2 .

O comportamento eletroquímico do complexo **9** foi estudado por VC, onde foi observado que os centros de Ru(II) são inativos nos solventes e janelas de potencial estudadas. Entretanto, foi observado que as unidades de fenantrolina presentes no ligante L^2 possuem atividade eletroquímica, sofrendo um processo oxidativo quimicamente irreversível. Constatou-se também que as unidades de **bpy** ligadas aos centros metálicos também são eletroquimicamente ativas, possuindo dois processos redox entre $-1,25$ e $-1,80$ V, atribuído aos pares redox bpy/bpy^- .

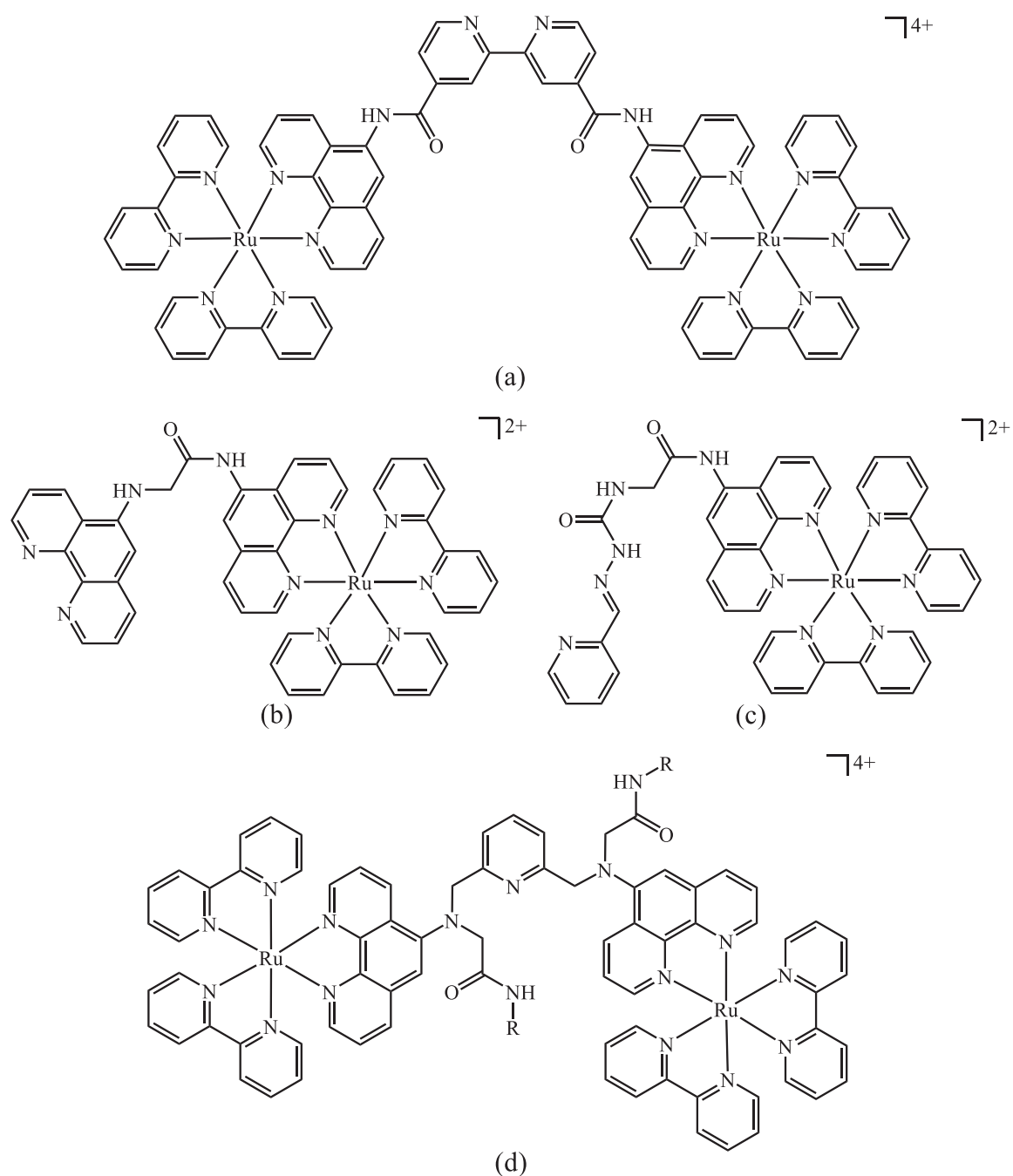
Análises de Raman ressonante foram realizadas onde mostrou-se que existe o aumento da intensidade de todas as bandas no espectro Raman do composto **9** quanto utilizado laser de comprimento de onda de 457 nm. A intensificação ressonante é explicada porque este comprimento de onda coincide com o máximo de absorção de uma das bandas no espectro UV-Vis do complexo, sendo atribuída a uma transição MLCT entre os orbitais $d(Ru) \rightarrow \pi^*(L^2)$. Observou-se também que o ombro próximo à banda em 461 nm tem origem no acoplamento vibrônico com o modo vibracional atribuído aos estiramentos $\nu(C=N)$.

Infelizmente não foi possível dar início à investigação do uso dos complexos **8** e **9** como moléculas antenas frente a íons lantanídeos. Este tema continua sendo de grande interesse

para o grupo de pesquisa e faz parte das perspectivas futuras, além de outros sistemas químicos como descrevemos a seguir.

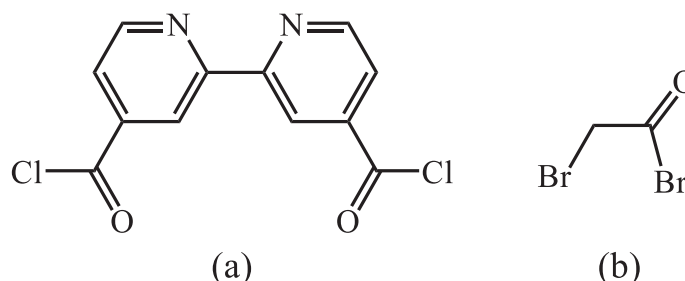
19 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como citado anteriormente, as funções aminas nas estruturas dos complexos **8** e **9** podem ser utilizadas em reações de substituição para dar origem a estruturas mais complexas, visando a obtenção de sistemas com propriedades específicas. Alguns dos possíveis compostos que podem ser obtidos estão apresentados no **Esquema 23**.



Esquema 23. Estruturas dos complexos que podem ser obtidos através de reações utilizando os complexos **8** e **9** como blocos construtores.

Para tanto, faz-se necessários à utilização de moléculas que possam agir como ponte, como a dicloreto de [2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarbonil e o brometo de 2-bromoacetil, mostrados no **Esquema 24**.



Esquema 24. Moléculas com potencial de serem utilizadas como bloco construtores juntamente com os complexos **8** e **9**.

No caso do complexo (a) do **Esquema 23**, este poderia ser obtido a partir da reação do [2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarbonil com o complexo **8**. Neste exemplo, a região central da molécula pode agir como um centro coordenante, sendo um forte candidato na confecção de sensores sensíveis a cátions, em sistemas de liberação fotoinduzida, fotocatalise.

Para os compostos (b) e (c) do **Esquema 23**, uma primeira etapa comum aos dois se faz necessária. Primeiramente, a reação entre o complexo **8** e o brometo de 2-bromoacetil leva à substituição do bromo presente na carbonila, dando origem a um intermediário que pode ser alvo de um novo ataque nucleofílico, visto a presença do segundo bromo na estrutura do composto ponte. Neste cenário, podem ser realizadas a reação entre o **phen-5-NH₂**, dando origem ao composto (b), ou, até mesmo, o **hscpy**, dando origem ao composto (c).

O brometo de 2-bromoacetil também pode ser utilizado na reação com o complexo **9**. Após a adição de duas unidades daquela molécula nas aminas centrais do complexo, o segundo bromo pode ser substituído, resultando em uma nova família de compostos. Como pode ser visto pelo substituinte demonstrado como R na estrutura (d) do **Esquema 23**, uma ampla gama de moléculas pode ser sintetizada. Adicionalmente, a adição de outros átomos doadores na região central do complexo **9**, efeito que é obtido quando utilizado o brometo de 2-bromoacetil, teria como resultado o aumento da capacidade coordenante dessa região central da molécula, podendo ser utilizada na complexação mais eficiente de íons do bloco f. Sendo possível o estudo da fluorescência desses sistemas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram preparados com sucesso e estudados um total de nove complexos, com diferentes nuclearidades, utilizando como ligantes diferentes bases de Schiff e os íons metálicos Cu^{2+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} .

Foram revisitados os sistemas mononucleares e diméricos dos complexos de cobre com os ligantes **hscpy** e **htscpy**, sendo possível o aprofundamento de discussões acerca das propriedades estruturais e magnéticas desses compostos, com destaque para o suporte proporcionado pelos cálculos teóricos. Possíveis ampliações podem ser conduzidas nestes sistemas, como a modificação estrutural dos ligantes semicarbazona como forma de tentar manipular o comportamento magnético dos compostos diméricos, ou a esfera de coordenação dos compostos mononucleares. Estas modificações estruturais podem também modular o efeito de Jahn-Teller dinâmico, fenômeno já observado para outros complexos baseados no ligante **hscpy**.

Os três complexos de íons lantanídeos trivalentes são inéditos e tiveram suas estruturas devidamente determinadas e seus comportamentos magnéticos avaliados. Os ensaios de dinâmica magnética para os compostos **6** e **7** mostraram que ambos apresentam comportamento de SMM, sendo que foi observado para o sistema utilizando o íon de Dy^{3+} um comportamento, até onde sabemos, inédito e inusitado. Dessa forma, estudos mais aprofundados quanto a este sistema se fazem necessários para que seja feita uma interpretação mais aprofundada da origem deste comportamento. Ademais, outros ligantes anteriormente trabalhados pelo grupo, como a série de macrocíclicos obtidos a partir do 2,6-diformilfenol ou 2,6-diformilpiridina, podem ser utilizados na construção de sistemas com possíveis aplicações na área de SMM e SIM.

Foram obtidos com sucessos os complexos **8** e **9** contendo o cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$.. Suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas foram estudadas e, apesar de preliminares, os estudos conduzidos abrem grandes possibilidades na utilização desses compostos para a construção de moléculas com design inteligente tendo em vista aplicações específicas, como sensores moleculares fluorescentes ou dispositivos de fotoliberação controlada de moléculas como NO ou CO, fazendo-se o uso da parte central do ligante **L**², através da coordenação de um terceiro centro metálico, como Ln^{3+} ou Ru(II). Esta linha de pesquisa continua sendo investigado no grupo de pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. SCHIFF, H. Eine Neue Reihe Organischer Basen. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 131, n. 1, p. 118–119, 1864.
2. TIDWELL, T. T. Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of Beta-Lactam Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 6, p. 1016–1020, 2008.
3. MEYER, C. D.; JOINER, C. S.; STODDART, J. F. Template-Directed Synthesis Employing Reversible Imine Bond Formation. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 11, p. 1705–1723, 2007.
4. VIGATO, P. A.; TAMBURINI, S. The Challenge of Cyclic and Acyclic Schiff Bases and Related Derivatives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 17–20, p. 1717–2128, 2003.
5. LEWING, D.; KOPPETZ, H.; HAHN, F. E. Reversible Formation and Transmetalation of Schiff-Base Complexes in Subcomponent Self-Assembly Reactions. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 15, p. 7653–7659, 2015.
6. CHANG, F.-F.; ZHANG, L.; ZHAO, P.-C.; HUANG, W. Transmetalation for Flexible Pendant-Armed Schiff-Base Macrocyclic Complexes Influenced by Halide Effects. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 1438–1448, 2018.
7. VANCE, A. L.; ALCOCK, N. W.; BUSCH, D. H.; HEPPERT, J. A. Copper(II) Template Synthesis of a 20-Membered [1+1] Schiff Base Macrocyclic and Nickel(II) Template Synthesis of a 40-Membered [2+2] Schiff Base Macrocyclic from 2,6-Pyridinedicarboxaldehyde and 1,13-Diamino-4,7,10-trioxatridecane. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 22, p. 5132–5134, 1997.
8. KEENE, F. R. **Chirality in Supramolecular Assemblies: Causes and Consequences**. West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Ltd 2016. ISBN 978-1-118-86734-1.
9. BERALDO, H. Semicarbazonas e Tiosemicarbazonas: O Amplo Perfil Farmacológico e Usos Clínicos. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 461–471, 2004.
10. BERALDO, H.; GAMBINO, D. The Wide Pharmacological Versatility of Semicarbazones, Thiosemicarbazones and Their Metal Complexes. **Mini Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 31–39, 2004.
11. THIRUMURUGAN, R.; SRIRAM, D.; SAXENA, A.; STABLES, J.; YOGEE SWARI, P. 2,4-Dimethoxyphenylsemicarbazones with Anticonvulsant Activity Against Three Animal Models of Seizures: Synthesis and Pharmacological Evaluation. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 3106–3112, 2006.

12. KOVACIC, P.; AMES, J. R. Reduction Potentials of Antimycobacterial Agents: Relationship to Activity. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, v. 21, n. 3, p. 269–278, 1989.
13. GAMBINO, D.; FERNÁNDEZ, M.; SANTOS, D.; ETCHEVERRÍA, G. A.; PIRO, O. E.; PAVAN, F. R.; LEITE, C. Q. F.; TOMAZ, I.; MARQUES, F. Searching for Gallium Bioactive Compounds: Gallium(III) Complexes of Tridentate Salicylaldehyde Semicarbazone Derivatives. **Polyhedron**, v. 30, n. 7, p. 1360–1366, 2011.
14. RIVADENEIRA, J.; BARRIO, D. A.; ARRAMBIDE, G.; GAMBINO, D.; BRUZZONE, L.; ETCHEVERRY, S. B. Biological Effects of a Complex of Vanadium(V) with Salicylaldehyde Semicarbazone in Osteoblasts in Culture: Mechanism of Action. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 103, n. 4, p. 633–642, 2009.
15. ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. **Purification of Laboratory Chemicals**. 6th. Linacre House, Jordan Hill, Oxford, UK: Elsevier Inc., 2009.
16. BRUKER. **APEX3**. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA. 2015.
17. SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. A64, p. 112–122, 2008.
18. SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C**, v. C71, p. 3–8, 2015.
19. WILSON, A. J. C. International Tables for X-ray Crystallography. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1992. v. C
20. FARRUGIA, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an Update. **Journal of Applied Crystallography**, v. 45, p. 849–854, 2012.
21. GAGNE, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 9, p. 2854–2855, 1980.
22. NEESE, F. The ORCA Program System. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
23. WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005.
24. WEIGEND, F. Accurate Coulomb-fitting Basis Sets for H to Rn. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 9, p. 1057–1065 2006.
25. NEESE, F.; WENNMOHS, F.; HANSEN, A.; BECKER, U. Efficient, Approximate and Parallel Hartree–Fock and Hybrid DFT Calculations. A ‘chain-of-spheres’ Algorithm for the Hartree–Fock Exchange. **Chemical Physics**, v. 356, n. 1–3, p. 98–109, 2009.

26. NOODLEMAN, L.; CASE, D. A.; AIZMAN, A. Broken Symmetry Analysis of Spin Coupling in Iron-sulfur Clusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 4, p. 1001–1005, 1988.
27. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
28. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Errata: Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 7, p. 1396–1396, 1997.
29. VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.
30. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
31. STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, J. M. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
32. BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.
33. STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E.; TAO, J.; PERDEW, J. P. Comparative Assessment of a New Nonempirical Density Functional: Molecules and Hydrogen-bonded Complexes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 23, p. 12129–12137, 2003.
34. ZHURKO, G. A. **Chemcraft-graphical Program for Visualization of Quantum Chemistry Computations**. <https://www.chemcraftprog.com>. 2005.
35. FRISCH, M. J.; TRUCKS, M. A. R. G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; CHEESEMAN, B. M. J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, X. L. G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; HRATCHIAN, G. Z. H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; SONNENBERG, R. F. J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; HASEGAWA, O. K. J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; NAKAI, J. E. P. H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A.; OGLIARO, J., K. R. F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RENDELL, M. C. A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; REGA, J. B. C. N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; BAKKEN, R. G. V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; STRATMANN, R. C. R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; POMELLI, K. M. C.;

- OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; ZAKRZEWSKI, J. J. D. V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DAPPRICH, J. B. F. S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; ORTIZ, J. C.; ORTIZ, D. J. F. J. V. **Gaussian Inc.** 2009.
36. GARBELINI, E. R.; HÖRNER, M.; GIGLIO, V. F.; DA SILVA, A., H.; BARISON, A.; NUNES, F. S. Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of Bis(1-(E)-2-formylpyridine semicarbazone)nickel(II) Diperchlorate Monohydrate. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 635, n. 8, p. 1236–1241, 2009.
37. SOEK, R. N.; GOUVEIA, T. L. C.; GARBELINI, E. R.; CRESPIAN, E. R.; PINEIDER, F.; PONETI, G.; MACHADO, G. S. M.; RIBEIRO, R. R.; HÖRNER, M.; NUNES, F. S. Structural, Magnetic, Spectroscopic and Density Functional Theory (DFT) Analysis of Bis((1-((E)-2-pyridinylmethylidene)semicarbazone)copper(II)sulfate) Dihydrate Complex. **Chemistry Select**, v. 2, n. 27, p. 8451–8458, 2017.
38. BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. **Molecular Physics**, v. 19, n. 4, p. 553–566, 1970.
39. BLATOV, V. A.; SHEVCHENKO, A. P.; PROSERPIO, D. M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. **Crystal Growth and Design**, v. 14, n. 7, p. 3576–3586, 2014.
40. TODD A. KEITH. **AIMAll**. TK Gristmill Software. Overland Park KS, USA. 2017.
41. GARBELINI, E. R. **Compostos de Coordenação com o Ligante Semicarbazona-2-formilpiridina. Um Estudo de Correlação entre Estrutura Molecular e Propriedades Espectroscópicas**. 2012. Dissertação de Mestrado (Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná.
42. DAS, M.; GHOSH, B. N.; RISSANEN, K.; CHATTOPADHYAY, S. Anion Modulated Structural Variations in Copper(II) Complexes with a Semicarbazone Schiff Base: Synthesis, Characterization and Self Assembly. **Polyhedron**, v. 77, p. 103–114, 2014.
43. LOBANA, T. S.; BAWA, G.; BUTCHER, R. J. Synthesis of CuII-RuII-CuII Trinuclear Complexes via Redox Reaction of Copper(I) Across Thiosemicarbazones Coordinated to Ruthenium(II). **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 5, p. 1488–1495, 2008.
44. GIL-GARCÍA, R.; GÓMEZ-SAIZ, P.; DÍEZ-GÓMEZ, V.; DONNADIEU, B.; INSAUSTI, M.; LEZAMA, L.; GARCÍA-TOJAL, J. Polymorphism and Magnetic Properties in Thiosemicarbazonecopper(II)-sulfate Compounds. **Polyhedron**, v. 54, p. 243–251, 2013.
45. GÓMEZ-SAIZ, P.; GARCÍA-TOJAL, J.; DIEZ-GÓMEZ, V.; GIL-GARCÍA, R.; PIZARRO, J. L.; ARRIORTUA, M. I.; ROJO, T. Indirect Evidences of Desulfurization of a

- Thiosemicarbazonecopper(II) System in Aqueous Basic Medium. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, n. 3, p. 259–262, 2005.
46. CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 1986.
47. KAHN, O. **Molecular Magnetism**. Cambridge, UK: VCH Publishers, Inc., 1993.
48. BENELLI, C.; GATTESCHI, D. **Introduction to Molecular Magnetism. From Transition Metals to Lanthanides**. Weinheim, Germany: VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2015.
49. CRAWFORD, V. H.; RICHARDSON, H. W.; WASSON, J. R.; HODGSON, D. J.; HATFIELD, W. E. Relation Between the Singlet-Triplet Splitting and the Copper-Oxygen-Copper Bridge Angle in Hydroxo-Bridged Copper Dimers. **Inorganic Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 2107–2110, 1976.
50. LOTH, P. Direct Theoretical Ab Initio Calculations in Exchange Coupled Copper(II) Dimers: Influence of the Choice of the Atomic Basis set on the Singlet–Triplet Splitting in Modeled and Real Copper Dimers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 11, p. 5048–5052, 1985.
51. KOMAEI, S. A.; VAN ALBADA, G. A.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJMAN, H.; SPEK, A. L.; REEDIJK, J. Synthesis, Spectroscopic, Magnetic Properties and X-ray Crystal Structure of Di- μ -hydroxo-bis(μ -perchlorato-O,O')-bis-[bis(2-amino-4-methylpyrimidine)copper(II)]: Bridging Perchlorate Results in Significant Deviation from the Predicted Magnetic Exchange. **Inorganica Chimica Acta**, v. 286, n. 1, p. 24–29, 1999.
52. RUIZ, E.; ALEMANY, P.; ALVAREZ, S.; CANO, J. Toward the Prediction of Magnetic Coupling in Molecular Systems: Hydroxo- and Alkoxo-Bridged Cu(II) Binuclear Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 6, p. 1297–1303, 1997.
53. BLEANEY, B.; BOWERS, K. D. Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 214, n. 1119, p. 451–465, 1952.
54. KANOONGO, N.; SINGH, R. V.; TANDON, J. P. Reactions of Manganese Chloride with Semicarbazones Derived from Heterocyclic Aldehydes. **Journal Fur Praktische Chemie**, v. 331, n. 2, p. 342–346, 1989.
55. ALLEN, F. H.; WATSON, D. G.; BRAMMER, L.; ORPEN, A. G.; TAYLOR, R. Typical interatomic distances: organic compounds. In: E., P. (Ed.). **International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables**. Dordrecht, Netherlands: Springer, v.C., 2006. p.790–811.

56. BADER, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and its Applications. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 893–928, 1991.
57. BADER, R. F. W. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 37, p. 7314–7323, 1998.
58. LU, Y.-X.; ZOU, J.-W.; WANG, Y.-H.; YU, Q.-S. Ab initio and Atoms in Molecules Analyses of Halogen Bonding with a Continuum of Strength. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 776, n. 1–3, p. 83–87, 2006.
59. ROZENBERG, M. The Hydrogen Bond – Practice and QTAIM Theory. **RSC Advances**, v. 4, n. 51, p. 26928–26931, 2014.
60. FONARI, A.; LEONOVA, E. S.; ANTIPIN, M. Y. On Justification of Cu(II) Environment in Mononuclear Complexes: Joint X-ray and AIM Studies. **Polyhedron**, v. 30, n. 10, p. 1710–1717, 2011.
61. FABIJANIĆ, I.; MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ, D.; PILEPIĆ, V.; IVANIŠEVIĆ, I.; MOHAČEK-GROŠEV, V.; SANKOVIĆ, K. New Investigations of the Guanine Trichloro Cuprate(II) Complex Crystal. **Journal of Molecular Structure**, v. 1128, p. 317–324, 2017.
62. SOLIMAN, S. M.; ALBERING, J.; ABU-YOUSSEF, M. A. M. Structural Analyses of two New Highly Distorted Octahedral Copper(II) Complexes with Quinoline-Type Ligands; Hirshfeld, AIM and NBO Studies. **Polyhedron**, v. 127, p. 36–50, 2017.
63. HUESO-UREÑA, F.; JIMÉNEZ-PULIDO, S. B.; FERNÁNDEZ-LIENCRES, M. P.; FERNÁNDEZ-GÓMEZ, M.; MORENO-CARRETERO, M. N. A New Five-Coordinated CuIP2NO2 System: XRD Structure of 6-acetyl-1,3,7-trimethyl-pteridine-2,4(1H,3H)-dione and its Cu(I) (N5,O61,O4)-tridentate Complex with Triphenylphosphine. An AIM Study of the Nature of Metal–Ligand Bonds **Dalton Transactions**, v. 0, n. 45, p. 6461–6466 2008.
64. FARRUGIA, L. J.; MIDDLEMISS, D. S.; SILLANPÄÄ, R.; SEPPÄLÄ, P. A Combined Experimental and Theoretical Charge Density Study of the Chemical Bonding and Magnetism in 3-Amino-propanolato Cu(II) Complexes Containing Weakly Coordinated Anions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 9050–9067, 2008.
65. TSIPIIS, A. C. DFT Challenge of Intermetallic Interactions: From Metallophilicity and Metallaromaticity to Sextuple Bonding. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 345, p. 229–262, 2017.
66. ESPINOSA, E.; MOLINS, E.; LECOMTE, C. Hydrogen Bond Strengths Revealed by Topological Analyses of Experimentally Observed Electron Densities. **Chemical Physics Letters**, v. 285, n. 3, p. 170–173, 1998.

67. MARTINS, M. A. P.; FRIZZO, C. P.; MARTINS, A. C. L.; TIER, A. Z.; GINDRI, I. M.; MEYER, A. R.; BONACORSO, H. G.; ZANATTA, N. Energetic and Topological Approach for Characterization of Supramolecular Clusters in Organic Crystals. **RSC Advances**, v. 4, n. 84, p. 44337–44349, 2014.
68. ZHOU, J.; CHEN, Z.-F.; TAN, Y.-S.; WANG, X.-W.; TAN, Y.-H.; LIANG, H.; ZHANG, Y. Bis{1-[(E)-2-pyridinylmethylidene]semicarbazide}cobalt(II) Diperchlorate Monohydrate. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 60, n. Part 4, p. m519–m521, 2004.
69. ZHOU, J.; CHEN, Z.-F.; WANG, X.-W.; TAN, Y.-S.; LIANG, H.; ZHANG, Y. Bis(2-formylpyridine semicabazonato)nickel(II). **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 60, n. Part 4, p. m568–m570, 2004.
70. QING, Y.; XIAOGE, B.; LIGANG, Z.; HEDONG, B.; HONG, L. Synthesis and Structure of $[Zn(PASC)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. **Chemical Journal on Internet**, v. 8, n. 7, p. 49, 2006.
71. GARBELINI, E. R.; HÖRNER, M.; BEHM, M. B.; EVANS, D. J.; NUNES, F. S. Synthesis and Crystal Structures of Bis(1-{(E)-2-pyridinylmethylidene}-semicarbazone)iron(II) and -copper(II) Diperchlorate Monohydrates. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 634, n. 10, p. 1801–1806, 2008.
72. GARBELINI, E. R.; MARTIN, M. D. G. M. B.; BACK, D. F.; EVANS, D. J.; MÜLLER-SANTOS, M.; RIBEIRO, R. R.; LANG, E. S.; NUNES, F. S. Synthesis, Characterization and Chemical Properties of 1-((E)-2-pyridinylmethylidene)semicarbazone Manganese(II) and Iron(II) Complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 1008, p. 35–41, 2012.
73. PEARSON, R. G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 734–740, 1988.
74. BINGHAM, A. G.; BÖGGE, H.; MÜLLER, A.; AINSCOUGH, E. W.; BRODIE, A. M. Synthetic, Spectroscopic, and X-ray Crystallographic Studies on Binuclear Copper(II) Complexes with a Tridentate NNS-bonding 2-formylpyridine Thiosemicarbazone Ligand. The Characterization of Both Neutral and Deprotonated Co-ordinated Ligand Structures **Journal of the American Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 0, n. 3, p. 493–499, 1987.
75. ADDISON, A. W.; RAO, T. N.; REEDIJK, J.; VAN RIJN, J.; VERSCHOOR, G. C. Synthesis, structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen–sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 1349–1356, 1984.

76. BRANDENBURG, K. **DIAMOND**. Crystal Impact GbR. Bonn, Germany. 1997–2005.
77. GARBELINI, E. R.; HORNER, M.; BONEBERGER, M.; EVANS, D. J.; NUNES, F. S. Synthesis and Crystal Structures of Bis(1-{(E)-2-pyridinylmethylidene}-semicarbazone)iron(II) and -copper(II) Diperchlorate Monohydrates. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 634, n. 10, p. 1801–1806, 2008.
78. BAIN, G. A.; BERRY, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. **Journal of Chemical Education**, v. 85, n. 4, p. 532–536, 2008.
79. GARBELINI, E. R.; RIBEIRO, R. R.; HORNER, M.; LOCATELLI, A.; NUNES, F. S. Preparation, Crystallography and Spectroscopic Properties of the Polymeric {(1-(E)-2-pyridinylmethylidene)semicarbazone}(aqua)copper(II)} Sulphate Dihydrate Complex: Evidence of Dynamic Jahn–Teller Effect. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, n. 5, p. 1337–1341, 2011.
80. BLANCHET-BOITEUX, C.; MOUESCA, J.-M. Ab Initio (Density Functional) Study of the Exchange Coupling Constant in Di- μ -oxo-Bridged Copper(II) Dimers: A Valence Bond/Broken Symmetry Approach. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 10, p. 2091–2097, 2000.
81. YAMAGUCHI, K.; TAKAHARA, Y.; FUENO, Y. T. **A New Dimension to Quantum Chemistry. Analytic Derivative Methods. Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory**. SMITH JR., V. H.; SCHAEFER III, H. F.; MOROKUMA, K.; REIDEL, D. Dordrecht, The Netherlands: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co: 155–184 p. 1986.
82. NESSE, F. Prediction of Molecular Properties and Molecular Spectroscopy with Density Functional Theory: From Fundamental theory to Exchange-Coupling. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 5–6, p. 526–563, 2009.
83. NESSE, F. Definition of Corresponding Orbitals and the Diradical Character in Broken Symmetry DFT Calculations on Spin Coupled Systems. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 4, p. 781–785, 2004.
84. PARKE, D. Luminescent Lanthanide Sensors for pH, pO₂ and Selected Anions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 205, n. 1, p. 109–130, 2000.
85. MCCOY, C. P.; STOMEIO, F.; PLUSH, S. E.; GUNNLAUGSSON, T. Soft Matter pH Sensing: From Luminescent Lanthanide pH Switches in Solution to Sensing in Hydrogels. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 18, p. 4336–4343, 2006.
86. LEONARD, J. P.; DOS SANTOS, C. A. M. G.; PLUSH, S. E.; MCCABEA, T.; GUNNLAUGSSON, T. pH Driven Self-Assembly of a Ternary Lanthanide Luminescence

- Complex: the Sensing of Anions Using a β -diketonate-Eu(III) Displacement Assay. **Chemical Communications**, v. 0, n. 2, p. 129–131, 2007.
87. SUN, L.-N.; PENG, H.; STICH, M. I. J.; ACHATZA, D.; WOLFBEIS, O. S. pH Sensor Based on Upconverting Luminescent Lanthanide Nanorods. **Chemical Communications**, v. 0, n. 33, p. 5000–5002, 2009.
88. LIU, W.-M.; KEIZERS, P. H. J.; HASS, M. A. S.; BLOK, A.; TIMMER, M.; SARRIS, A. J. C.; OVERHAND, M.; UBBINK, M. A pH-Sensitive, Colorful, Lanthanide-Chelating Paramagnetic NMR Probe. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 41, p. 17306–17313, 2012.
89. LUIS, F.; ROUBEAU, O.; AROMÍ, G. Artificial Molecular Nanomagnets as Spin-Based Quantum Logic Gates. In: LORENTE, N.; JOACHIM, C. (Ed.). **Architecture and Design of Molecule Logic Gates and Atom Circuits**. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. cap. 1–69,
90. BRADBERRY, S. J.; BYRNE, J. P.; MCCOY, C. P.; GUNNLAUGSSON, T. Lanthanide Luminescent Logic Gate Mimics in Soft Matter: [H⁺] and [F[–]] Dual-input Device in a Polymer Gel with Potential for Selective Component Release. **Chemical Communications**, v. 51, n. 92, p. 16565–16568, 2015.
91. GALE, P. A.; HOWE, E. N. W.; WU, X. Anion Receptor Chemistry. **Chem**, v. 1, n. 3, p. 351–422, 2016.
92. RAGUNATHAN, K. G.; SCHNEIDER, H. J. Binuclear Lanthanide Complexes as Catalysts for the Hydrolysis of Bis(p-nitrophenyl)-phosphate and Double-Stranded DNA. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 35, n. 11, p. 1219–1221, 1996.
93. HAY, R. W.; GOVAN, N. A Lanthanum Macrocycle Catalysed Hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl Diethyl Phosphate and O-isopropyl Methylfluorophosphate (Sarin). **Polyhedron**, v. 16, n. 24, p. 4233–4237, 1997.
94. MAGDA, D.; WRIGHT, M.; CROFTS, S.; LIN, A.; SESSLER, J. L. Metal Complex Conjugates of Antisense DNA Which Display Ribozyme-Like Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 29, p. 6947–6948, 1997.
95. EPSTEIN, D. M.; CHAPPELL, L. L.; KHALILI, H.; SUPKOWSKI, R. M.; HORROCKS, W. D.; MORROW, J. R. Eu(III) Macrocyclic Complexes Promote Cleavage of and Bind to Models for the 5'-Cap of mRNA. Effect of Pendant Group and a Second Metal Ion. **Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 10, p. 2130–2134, 2000.

96. JUREK, P. E.; JUREK, A. M.; MARTELL, A. E. Phosphate Diester Hydrolysis by Mono- and Dinuclear Lanthanum Complexes with an Unusual Third-Order Dependence. **Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 1016–1020, 2000.
97. DICKINS, R. S.; AIME, S.; BATSANOV, A. S.; BEEBY, A.; BOTTA, M.; BRUCE, J. I.; HOWARD, J. A.; LOVE, C. S.; PARKER, D.; PEACOCK, R. D.; PUSCHMANN, H. Structural, Luminescence, and NMR Studies of the Reversible Binding of Acetate, Lactate, Citrate, and Selected Amino Acids to Chiral Diaqua Ytterbium, Gadolinium, and Europium Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 43, p. 12697–12705, 2002.
98. JACQUES, V.; DESREUX, J. F. New Classes of MRI Contrast Agents. In: KRAUSE, W. (Ed.). **Contrast Agents I. Topics in Current Chemistry**. Berlin, Heidelberg: Springer, v.221, 2002. cap. New Classes of MRI Contrast Agents, p.123-164.
99. HAMADA, T.; MANABE, K.; ISHIKAWA, S.; NAGAYAMA, S.; SHIRO, M.; KOBAYASHI, S. Catalytic Asymmetric Aldol Reactions in Aqueous Media Using Chiral Bis-pyridino-18-crown-6–Rare Earth Metal Triflate Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 10, p. 2989–2996, 2003.
100. CHANG, C. A.; WU, B. H.; KUAN, B. Y. Macrocyclic Lanthanide Complexes as Artificial Nucleases and Ribonucleases: Effects of pH, Metal Ionic Radii, Number of Coordinated Water Molecules, Charge, and Concentrations of the Metal Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 19, p. 6646–6654, 2005.
101. BOTTRILL, M.; KWOK, L.; LONG, N. J. Lanthanides in Magnetic Resonance Imaging. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 557–571, 2006.
102. CARAVAN, P. Strategies for increasing the sensitivity of gadolinium based MRI contrast agents. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 512–523, 2006.
103. CHANG, C. A.; WU, B. H.; HSIAO, C. H. Effects of Concentration of Some Lanthanide(III) Complexes of 1,7-Bis(carboxymethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane on Bis(p-nitrophenyl)phosphate Hydrolysis. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 10, p. 1339–1346, 2009.
104. LEON-RODRIGUEZ, L. M.; LUBAG, A. J. M.; MALLOY, C. R.; MARTINEZ, G. V.; GILLIES, R. J.; SHERRY, A. D. Responsive MRI Agents for Sensing Metabolism *in Vivo*. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 7, p. 948–957, 2009.
105. MONTGOMERY, C. P.; MURRAY, B. S.; NEW, E. J.; PAL, R.; PARKER, D. Cell-Penetrating Metal Complex Optical Probes: Targeted and Responsive Systems Based on Lanthanide Luminescence. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 7, p. 925–937, 2009.

106. ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide Luminescence For Functional Materials and Bio-Sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189–227, 2010.
107. COTTON, S. A.; HARROWFIELD, J. M. Lanthanides: Coordination Chemistry. In: (Ed.). **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**: John Wiley & Sons, Ltd., 2012. p.1–9.
108. HUANG, C.-H. **Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications**. 2 Clementi Loop, #02–01, Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2010. 1–38
109. GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. In: GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 1978. v. 1
110. VAN VLECK, J. H. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 67–80, 1937.
111. LIU, G. K. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials. In: LIU, G. K.; JACQUIER, B. (Ed.). **Springer Series in Materials Science**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. v. 83. p. 1–94.
112. SANVITO, S. Molecular Spintronics. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 6, p. 3336–3355, 2011.
113. BOGANI, L.; WERNSDORFER, W. Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets. **Nature Materials**, v. 7, n. 3, p. 179–186, 2008.
114. HILL, S.; EDWARDS, R. S.; ALIAGA-ALCALDE, N.; CHRISTOU, G. Quantum Coherence in an Exchange-Coupled Dimer of Single-Molecule Magnets. **Science**, v. 302, n. 5647, p. 1015–1018, 2003.
115. ZHANG, P.; GUO, Y.-N.; TANG, J. Recent Advances in Dysprosium-Based Single Molecule Magnets: Structural Overview and Synthetic Strategies. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 11–12, p. 1728–1763, 2013.
116. UNGUR, L.; LIN, S.-Y.; TANG, J.; CHIBOTARU, L. F. Single-Molecule Toroids in Ising-type Lanthanide Molecular Clusters. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 6894–6905, 2014.
117. ZHU, Z.; GUO, M.; LI, X.-L.; TANG, J. Molecular Magnetism of Lanthanide: Advances and Perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 378, p. 350–364, 2019.
118. SIEVERS, J. Asphericity of 4f-Shells in Their Hund's Rule Ground States. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 45, n. 4, p. 289–296 1982.
119. RINEHART, J. D.; LONG, J. R. Exploiting Single-Ion Anisotropy in the Design of f-element Single-Molecule Magnets. **Chemical Science**, v. 2, n. 11, p. 2078–2085, 2011.

120. TANG, J.; ZHANG, P. **Lanthanide Single Molecule Magnets**. Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. 1–211
121. SESSOLI, R.; TSAI, H. L.; SCHAKE, A. R.; WANG, S.; VINCENT, J. B.; FOLTING, K.; GATTESCHI, D.; CHRISTOU, G.; HENDRICKSON, D. N. High-spin molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 5, p. 1804–1816, 1993.
122. ISHIKAWA, N.; SUGITA, M.; ISHIKAWA, T.; KOSHIHARA, S.-Y.; KAIZU, Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 29, p. 8694–8695, 2003.
123. LIDDLE, S. T.; VAN SLAGEREN, J. Improving f-Element Single Molecule Magnets **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 19, p. 6655–6669, 2015.
124. CHIBOTARU, L. F. Theoretical Understanding of Anisotropy in Molecular Nanomagnets. In: GAO, S. (Ed.). **Molecular Nanomagnets and Related Phenomena. Structure and Bonding**. Berlin, Heidelberg: Springer, v.164, 2014. p.185-229.
125. UNGUR, L.; CHIBOTARU, L. F. Strategies toward High-Temperature Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 20, p. 10043–10056, 2016.
126. LI, M.; WU, H.; YANG, Q.; KE, H.; YIN, B.; SHI, Q.; WANG, W.; WEI, Q.; XIE, G.; CHEN, S. Experimental and Theoretical Interpretation on the Magnetic Behavior in a Series of Pentagonal-Bipyramidal DyIII Single-Ion Magnets. **Chemistry A European Journal**, v. 23, n. 70, p. 17775–17787, 2017.
127. GUO, Y.-N.; UNGUR, L.; GRANROTH, G. E.; POWELL, A. K.; WU, C.; NAGLER, S. E.; TANG, J.; CHIBOTARU, L. F.; D., C. An NCN-pincer Ligand Dysprosium Single-Ion Magnet Showing Magnetic Relaxation *via* the Second Excited State. **Scientific Reports**, v. 4, p. 5471, 2014.
128. BRAGAM, A.; BLEANEY, B. **Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**. New York: Oxford University Press, 2012. 944
129. BROOKER, M. H.; IRISH, D. E. Vibrational Frequency Assignments of Isotopically Different Forms of Nitrate ion in Ionic Nitrate Crystals. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 1198–1201, 1970.
130. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 5th. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
131. LAYFIELD, R. A.; MURUGESU, M. **Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2015.

132. THIELE, S.; BALESTRO, F.; BALLOU, R.; KLYATSKAYA, S.; RUBEN, M.; WERNSDORFER, W. Electrically Driven Nuclear Spin Resonance in Single-Molecule Magnets. **Science**, v. 344, n. 6188, p. 1135–1138, 2014.
133. KAJIWARA, T.; NAKANO, M.; TAKAISHI, S.; YAMASHITA, M. Coordination-Tuned Single-Molecule-Magnet Behavior of Tb^{III}–Cu^{II} Dinuclear Systems. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 19, p. 8604–8606, 2008.
134. KAJIWARA, T.; TAKAHASHI, K.; HIRAIZUMI, T.; TAKAISHI, S.; YAMASHITA, M. Coordination Enhancement of Single-Molecule Magnet Behavior of Tb(III)–Cu(II) Dinuclear Systems. **Polyhedron**, v. 28, n. 9–10, p. 1860–1863, 2009.
135. FELTHAM, H. L. C.; CLÉRAC, R.; UNGUR, L.; CHIBOTARU, L. F.; POWELL, A. K.; BROOKER, S. By Design: A Macrocyclic 3d–4f Single-Molecule Magnet with Quantifiable Zero-Field Slow Relaxation of Magnetization. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 6, p. 3236–3240, 2013.
136. MODAK, R.; SIKDAR, Y.; THUIJS, A. E.; CHRISTOU, G.; GOSWAMI, S. Co^{II4}, Co^{II7}, and a Series of Co^{II2}Ln^{III} (Ln^{III} = Nd^{III}, Sm^{III}, Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}) Coordination Clusters: Search for Single Molecule Magnets. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 20, p. 10192–10202, 2016.
137. SCHENKER, R.; LEUENBERGER, M. N.; CHABOUSSANT, G.; LOSS, D.; GÜDEL, H. U. Phonon Bottleneck Effect Leads to Observation of Quantum Tunneling of the Magnetization and Butterfly Hysteresis Loops in (Et₄N)₃Fe₂F₉. **Physical Review B**, v. 72, n. 18, p. 184403, 2005.
138. SOTTINI, S.; PONETI, G.; CIATTINI, S.; LEVESANOS, N.; FERENTINOS, E.; KRZYSZEK, J.; SORACE, L.; KYRITSIS, P. Magnetic Anisotropy of Tetrahedral CoII Single-Ion Magnets: Solid-State Effects. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 19, p. 9537–9548, 2016.
139. ROUSSET, E.; PICCARDO, M.; BOULON, M. E.; GABLE, R. W.; SONCINI, A.; SORACE, L.; BOSKOVIC, C. Slow Magnetic Relaxation in Lanthanoid Crown Ether Complexes: Interplay of Raman and Anomalous Phonon Bottleneck Processes. **Chemistry a European Journal**, v. 24, n. 55, p. 14768–14785, 2018.
140. JIANG, S. D.; WANG, B. W.; SU, G.; WANG, Z. M.; GAO, S. A Mononuclear Dysprosium Complex Featuring Single-Molecule-Magnet Behavior. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 41, p. 7448–7451, 2010.
141. CHU, J.; LI, C.; YUAN, W.; LIU, P. Syntheses, Structure and Single-Molecule Magnet Behavior of a Rhombus Shaped Dy₄ Cluster. **Inorganica Chimica Acta**, v. 487, p. 92–96, 2019.

142. MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the Gold Book)**. 2nd. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications, 1997.
143. ALPHA, B.; BALLARDINI, R.; BALZANI, V.; LEHN, J.-M.; PERATHONER, S.; SABBATINI, N. Antenna Effect in Luminescent Lanthanide Cryptates: a Photophysical Study. **Photochemistry and Photobiology**, v. 52, n. 2, p. 299–306, 1990.
144. WERTS, M. H. Making Sense of Lanthanide Luminescence. **Science Progress**, v. 88, n. 2, p. 101–131, 2005.
145. MOORE, E. G.; SAMUEL, A. P.; RAYMOND, K. N. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 4, p. 542–552, 2009.
146. SPANGLER, C.; SCHÄFERLING, M. Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Ed.). **Springer Series on Fluorescence**. Berlin, Alemanha: Springer Verlag, v.7, 2010. p.235-262.
147. ZHAO, J.; WU, W.; SUN, J.; GUO, S. Triplet Photosensitizers: from Molecular Design to Applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 12, p. 5323–5351, 2013.
148. ZHANG, L.-Y.; LI, K.; PAN, M.; FAN, Y.-N.; WANG, H.-P.; SU, C.-Y. Observation of Cascade $f \rightarrow d \rightarrow f$ Energy Transfer in Sensitizing Near-infrared (NIR) Lanthanide Complexes Containing the Ru(II) Polypyridine Metalloligand. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 6, p. 5379–5386, 2016.
149. CUI, Y.; YUE, Y.; QIAN, G.; CHEN, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 11, n. 2, p. 1126–1162, 2012.
150. STANLEY, J. M.; HOLLIDAY, B. J. Luminescent Lanthanide-Containing Metallopolymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 15–16, p. 1520–1530, 2012.
151. SUH, J. Y.; ODOM, T. W. Nonlinear properties of nanoscale antennas. **Nano Today**, v. 8, n. 5, p. 469–479, 2013.
152. LEONARD, J. P.; NOLAN, C. B.; STOMEIO, F.; GUNNLAUGSSON, T. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Lanthanides. In: BALZANI, V.; CAMPAGNA, S. (Ed.). **Topics in Current Chemistry**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, v.281, 2007. p.1–43.
153. HE, J.; ZHAO, J.; SHEN, T.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Photosensitization of Colloidal Titania Particles by Electron Injection from an Excited Organic Dye–Antennae Function. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 44, p. 9027–9034, 1997.
154. YIN, J.-F.; VELAYUDHAM, M.; BHATTACHARYA, D.; LIN, H.-C.; LU, K.-L. Structure Optimization of Ruthenium Photosensitizers for Efficient Dye-sensitized Solar Cells

- A Goal Towarda “bright” Future. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 23–24, p. 3008–3035, 2012.
155. TEEGARDIN, K.; DAY, J. I.; CHAN, J.; WEAVER, J. Advances in Photocatalysis: A Microreview of Visible Light Mediated Ruthenium and Iridium Catalyzed Organic Transformations. **Organic Process Research and Development**, v. 20, n. 7, p. 1156–1163, 2016.
156. LIU, J.; ZHANG, C.; REES, T. W.; KE, L.; JI, L.; CHAO, H. Harnessing Ruthenium(II) as Photodynamic Agents: Encouraging Advances in Cancer Therapy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 363, p. 17–28, 2018.
157. GUNNLAUGSSON, T.; LEONARD, J. P.; SÉNÉCHAL, K.; HARTE, A. J. pH Responsive Eu(III)–Phenanthroline Supramolecular Conjugate: Novel “Off–On–Off” Luminescent Signaling in the Physiological pH Range. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 40, p. 12062–12063, 2003.
158. ALCOCK, N. W.; CLARKSON, G.; GLOVER, P. B.; LAWRENCE, G. A.; MOORE, P.; NAPITUPULU, M. Complexes of 2,6-bis[N-(2'-pyridylmethyl)carbamyl]pyridine: Formation of Mononuclear Complexes, and Self-assembly of Double Helical Dinuclear and Tetranuclear Copper(II) and Trinuclear Nickel(II) Complexes. **Dalton Transactions**, v. 0, n. 3, p. 518–527, 2005.
159. SHI, X.-M.; TANG, R.-R.; GU, G.-L.; HUANG, K.-I. Synthesis and Fluorescence Properties of Lanthanide(III) Complexes of a Novel Bis(pyrazolyl-carboxyl)pyridine-based Ligand. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 72, n. 1, p. 198–203, 2009.
160. COOGAN, N. T.; CHIMES, M. A.; RAFTERY, J.; MOCILAC, P.; DENECKE, M. A. Regioselective Synthesis of V-Shaped Bistriazinyl-Phenanthrolines **Journal of Organic Chemistry**, v. 80, n. 17, p. 8684–8693, 2015.
161. CHENG, F.; REN, M.; HE, C.; YIN, H. Luminescent Chemosensor for Hg²⁺ Ion Based on a Dinuclear Ru(II) Complex Containing Open Chain Azacrown Ether. **Inorganica Chimica Acta**, v. 450, p. 170–175, 2016.
162. REIHER, M.; BREHM, G.; SCHNEIDER, S. Assignment of Vibrational Spectra of 1,10-Phenanthroline by Comparison with Frequencies and Raman Intensities from Density Functional Calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 5, p. 734–742, 2004.
163. BERGER, R. M.; MCMILLIN, D. R. Ultraviolet and Visible Resonance Raman Spectroscopy of Tris-(2,2'-bipyridyl)iron(II): Intensity Considerations and Band Assignments. **Inorganica Chimica Acta**, v. 177, p. 65–69, 1990.

164. HEIJDEN, M.; VAN VLIET, P. M.; HAASNOOT, J. G.; REEDIJK, J. Synthesis and Characterization of Cis-(2,2'-bipyridine)(2,2'-biquinoline) Dichlororuthenium(II) and its Coordination Chemistry with Imidazole Derivatives. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 0, n. 24, p. 3675–3679, 1993.
165. LU, Z.-L.; XIAO, W.; KANG, B.-S.; SU, C.-Y.; LIU, J. Chemistry of Aroylhydrazones: Bis-bipyridine Ruthenium(II) Complexes with Aroylhydrazone Ligands Containing Ferrocenyl Moiety. **Journal of Molecular Structure**, v. 523, n. 1–3, p. 133–141, 2000.
166. LEIGH, V.; GHATTAS, W.; LALREMPUIA, R.; MÜLLER-BUNZ, H.; PRYCE, M. T.; ALBRECHT, M. Synthesis, Photo-, and Electrochemistry of Ruthenium Bis(bipyridine) Complexes Comprising a N-heterocyclic Carbene Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 9, p. 5395–5402, 2013.
167. ROFFIA, S.; MARCACCIO, M.; PARADISI, C.; PAOLUCCI, F.; BALZANI, V.; DENTI, G.; SERRONI, S.; CAMPAGNA, S. Electrochemical Reduction of (2,2'-bipyridine)- and Bis((2-pyridyl)pyrazine)ruthenium(II) Complexes Used as Building Blocks for Supramolecular Species. Redox Series Made of 8, 10, and 12 Redox Steps. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 14, p. 3003–3009, 1993.
168. ESKELINEN, E.; DA COSTA, P.; HAUKKA, M. The Synthesis and Electrochemical Behavior of Ruthenium(III) Bipyridine Complexes: [Ru(dcbpy)Cl₄][−] (dcbpy = 4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine) and [Ru(bpy)Cl₃L] (L = CH₃OH, PPh₃, 4,4'-bpy, CH₃CN). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, n. 2, p. 257–265, 2005.
169. CABRAL, D. M.; HOWLETT, P.; MACFARLANE, D. R. Electrochemistry of the Tris(2,2'-bipyridine) Complex of Iron(II) in Ionic Liquids and Aprotic Molecular Solvents. **Electrochimica Acta**, v. 220, p. 347–353, 2016.
170. MCCLANAHAN, S.; KINCAID, J. Vibrational Spectra of Specifically Deuteriated 2,2'-bipyridine Complexes of Fe(II), Ru(II) and Os(II). **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 15, n. 3, p. 173–178, 1984.
171. MÁRQUEZ, F.; LÓPEZ TOCÓN, I.; OTERO, J. C.; MARCOS, J. I. A Priori SQM Vibrational Spectrum of 2,2'-bipyridine. **Journal of Molecular Structure**, v. 410–411, p. 447–450, 1997.
172. CORRSIN, L.; FAX, B. J.; LORD, R. C. The Vibrational Spectra of Pyridine and Pyridine-d₅. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 7, p. 1170–1176, 1953.
173. CASTELLUCCI, E.; ANGELONI, L.; NETO, N.; SBRANA, G. IR and Raman Spectra of a 2,2'-bipyridine Single Crystal: Internal Modes. **Chemical Physics**, v. 43, n. 3, p. 365–373, 1979.

174. HEYNS, A. M. The I.R. and Raman Spectra of Sodium Hexafluorophosphate Monohydrate, $\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 33, n. 3–4, p. 315–322, 1977.
175. SHELDRICK, G. M. **COSMO 1.48**, **SAINT 7.06** °, **SADBS 2.10**. Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA. 2014.
176. BURLA, M. C.; CALIANDRO, R.; CAMALLI, M.; CARROZZINI, B.; CASCARANO, G. L.; DE CARO, L.; GIACOVAZZO, C.; POLIDORI, G. S., R. SIR2004: an Improved Tool for Crystal Structure Determination and Refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, n. 2, p. 381–388, 2005.
177. SHELDRICK, G. M. **SHELXL 93**. University of Göttingen. Oldb, Germany. 1993.
178. TSUJI, Y.; TOGO, T.; MISHIMA, A.; KOSHIYAMAA, T.; OHBA, M. Nonanuclear Ni(II) Complexes in a [1-7-1] Formation Derived from Asymmetric Multidentate Ligands: Magnetic and Electrochemical Properties. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 12, p. 4036–4039, 2018.
179. SHIMODA, T.; MORISHIMA, T.; KODAMA, K.; HIROSE, T.; POLYANSKY, D. E.; MANBECK, G. F.; MUCKERMAN, J. T.; FUJITA, E. Photocatalytic CO_2 Reduction by Trigonal-Bipyramidal Cobalt(II) Polypyridyl Complexes: The Nature of Cobalt(I) and Cobalt(0) Complexes upon Their Reactions with CO_2 , CO, or Proton. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 9, p. 5486–5498, 2018.
180. LEE, S. J.; BAE, D. R.; HAN, W. S.; LEE, S. S.; JUNG, J. H. Different Morphological Organic–Inorganic Hybrid Nanomaterials as Fluorescent Chemosensors and Adsorbents for Cu^{II} Ions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2008, n. 10, p. 1559–1564, 2008.
181. JI, S.; GUO, H.; YUAN, X.; LI, X.; DING, H.; GAO, P.; ZHAO, C.; WU, W.; WU, W.; ZHAO, J. A Highly Selective OFF-ON Red-Emitting Phosphorescent Thiol Probe with Large Stokes Shift and Long Luminescent Lifetime. **Organic Letters**, v. 12, n. 12, p. 2876–2879, 2010.
182. DUSKOVA, K.; GUDE, L.; ARIAS-PÉREZ, M.-S. N-Phenanthroline Glycosylamines: Synthesis and Copper(II) Complexes. **Tetrahedron**, v. 70, n. 5, p. 1071–1076, 2014.
183. MCCUSKER, C. E.; MCCUSKER, J. K. Synthesis and Spectroscopic Characterization of CN-Substituted Bipyridyl Complexes of Ru(II). **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 1656–1669, 2011.

APÊNDICES

Apêndice A. Espectros de NMR adicionais

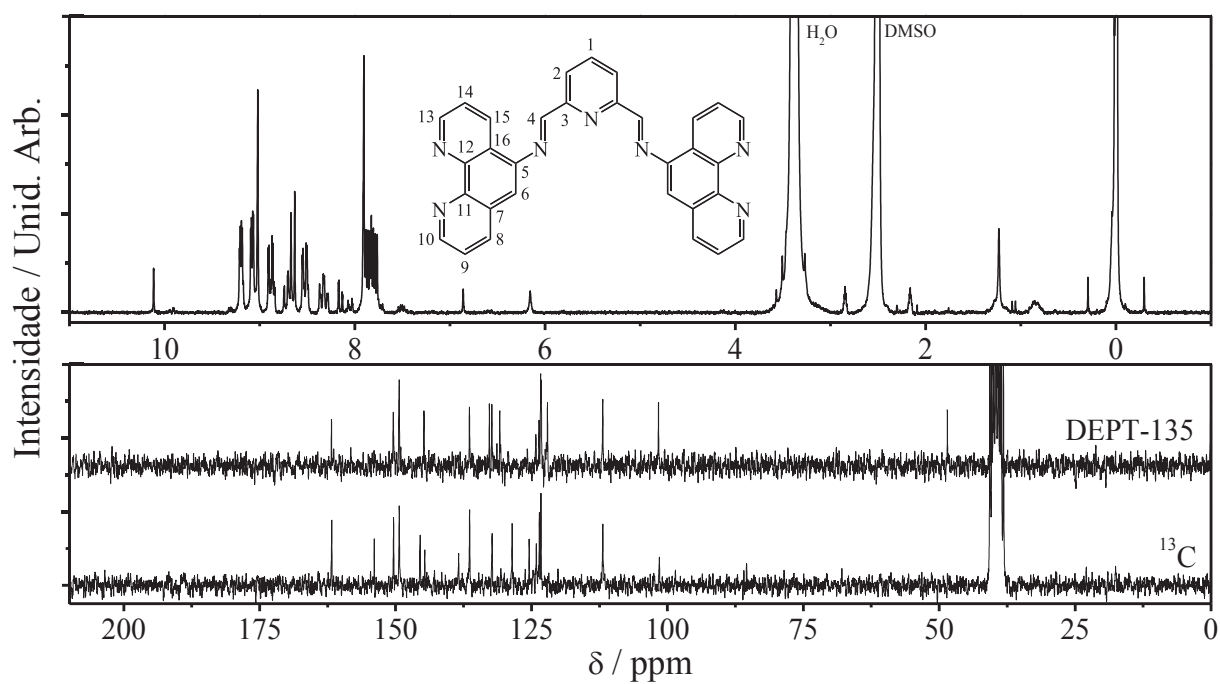


Figura A1. Espectro de NMR 200 MHz de (acima) ¹H e (abaixo) ¹³C{H} e DEPT-135{H} do ligante **L**¹ em DMSO-d₆.

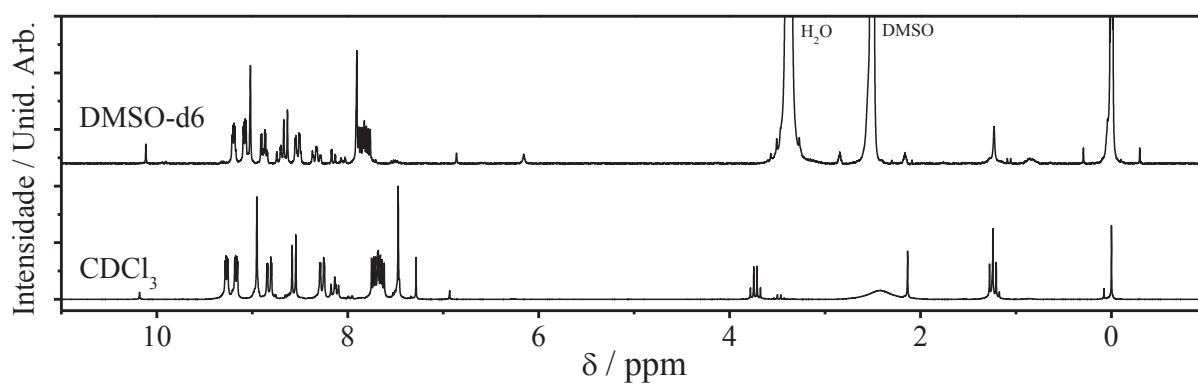


Figura A2. Comparação entre os espectros de ¹H-NMR do ligante **L**¹ em CDCl₃ e DMSO-d₆.

Apêndice B. Dados adicionais dos cálculos de QTAIM para o complexos 1 e 2

Tabela A1. Dados topológicos das ligações M–N e M–O para a os complexos $[M(\text{hscpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) nos pontos de BPC (au) e suas energias E (kcal mol⁻¹). $E = V/2^{62}$

Ligação	ρ	$\nabla^2\rho$	ε	V	G	H	BPL	E (V/2)	d (Å)
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2]^{2+}$									
Mn-N _{py1}	0,0504	0,1997	0,0274	-0,0576	0,0537	-0,0038	4,3010	-18,06	2,275
Mn-N _{azo1}	0,0576	0,2547	0,0578	-0,0730	0,0684	-0,0048	4,1652	-22,96	2,204
Mn-O1	0,0545	0,2715	0,0119	-0,0710	0,0695	-0,0016	4,0874	-22,29	2,161
Mn-N _{py2}	0,0508	0,2024	0,0300	-0,0584	0,0545	-0,0039	4,2910	-18,32	2,270
Mn-N _{azo2}	0,0553	0,2420	0,0590	-0,0690	0,0648	-0,0042	4,1993	-21,65	2,221
Mn-O2	0,0518	0,2529	0,0165	-0,0661	0,0647	-0,0014	4,1277	-20,74	2,182
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2]^{2+}$									
Fe-N _{py1}	0,0553	0,2363	0,4277	-0,0687	0,0639	-0,0048	4,1907	-21,57	2,215
Fe-N _{azo1}	0,0682	0,3319	0,3937	-0,0985	0,0907	-0,0078	3,9925	-30,91	2,112
Fe-O1	0,0596	0,2987	0,0216	-0,0797	0,0772	-0,0025	3,9988	-25,01	2,113
Fe-N _{py2}	0,0575	0,2510	0,4695	-0,0735	0,0681	-0,0054	4,1587	-23,06	2,197
Fe-N _{azo2}	0,0679	0,3252	0,3017	-0,0969	0,0891	-0,0078	3,9995	-30,40	2,116
Fe-O2	0,0569	0,2786	0,0229	-0,0744	0,0720	-0,0024	4,0463	-23,35	2,137
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2]^{2+}$									
Co-N _{py1}	0,0622	0,2621	0,3491	-0,0792	0,0723	-0,0068	4,0942	-24,84	2,158
Co-N _{azo1}	0,0770	0,4076	0,3069	-0,1238	0,1129	-0,0110	3,8618	-38,85	2,043
Co-O1	0,0546	0,2737	0,2171	-0,0725	0,0705	-0,0020	4,0609	-22,75	2,136
Co-N _{py2}	0,0658	0,3126	0,0580	-0,0933	0,0857	-0,0076	4,0124	-29,27	2,120
Co-N _{azo2}	0,0756	0,3940	0,0646	-0,1196	0,1091	-0,0105	3,8829	-37,54	2,051
Co-O2	0,0555	0,2673	0,0868	-0,0712	0,0690	-0,0022	4,0789	-22,34	2,145
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2]^{2+}$									
Ni-N _{py1}	0,0671	0,3121	0,1511	-0,0945	0,0863	-0,0082	3,9922	-29,65	2,105
Ni-N _{azo1}	0,0847	0,4572	0,1175	-0,1440	0,1291	-0,0149	3,7681	-45,18	1,993
Ni-O1	0,0538	0,2761	0,1931	-0,0729	0,0709	-0,0019	4,0491	-22,86	2,131
Ni-N _{py2}	0,0695	0,3250	0,1500	-0,0996	0,0904	-0,0091	3,9647	-31,24	2,090
Ni-N _{azo2}	0,0837	0,4513	0,1178	-0,1416	0,1272	-0,0144	3,7760	-44,41	1,998
Ni-O2	0,0527	0,2663	0,1902	-0,0703	0,0685	-0,0019	4,0708	-22,07	2,142
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2]^{2+}$									
Cu-N _{py1}	0,0623	0,2736	0,0035	-0,0798	0,0741	-0,0057	4,0628	-25,04	2,148
Cu-N _{azo1}	0,0909	0,4644	0,0687	-0,1475	0,1318	-0,0157	3,7076	-46,261	1,961
Cu-O1	0,0496	0,2279	0,0263	-0,0609	0,0589	-0,0019	4,1411	-19,09	2,188
Cu-N _{py2}	0,0608	0,2667	0,0088	-0,0775	0,0721	-0,0054	4,0864	-24,31	2,162
Cu-N _{azo2}	0,0883	0,4512	0,0888	-0,1415	0,1272	-0,0143	3,7282	-44,40	1,972
Cu-O2	0,0454	0,1968	0,0393	-0,0535	0,0514	-0,0022	4,2257	-16,80	2,234
$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{N},\text{N}',\text{O}-\text{hscpy})_2]^{2+}$									
Zn-N _{py1}	0,0568	0,2261	0,0160	-0,0697	0,0631	-0,0066	4,1389	-21,88	2,189
Zn-N _{azo1}	0,0732	0,3376	0,0518	-0,1053	0,0949	-0,0105	3,9098	-33,04	2,069
Zn-O1	0,0517	0,2339	0,0161	-0,0658	0,0621	-0,0037	4,0858	-20,64	2,161
Zn-N _{py2}	0,0617	0,2550	0,0186	-0,0790	0,0714	-0,0076	4,0674	-24,77	2,152
Zn-N _{azo2}	0,0714	0,3267	0,0488	-0,1015	0,0916	-0,0099	3,9303	-31,86	2,078
Zn-O2	0,0501	0,2219	0,0208	-0,06286	0,0592	-0,0037	4,1137	-19,72	2,175

Apêndice C. Dados cristalográficos dos complexos 3–7

C.1 Complexos 3 e 4

Cristais verdes foram isolados após difusão lenta de etanol em uma solução aquosa do complexo **3**. Um monocristal fixado sobre fibra de vidro foi utilizado para a coleta dos dados de difração de raios-X. Os dados foram coletados utilizando um difratômetro Bruker APEX II com detector CCD de área, radiação Mo-K monocromatizada em grafite, empregando o programa COSMO¹⁷⁵. O refinamento da cela unitária e a redução dos dados foram realizados pelo programa SAINT, enquanto que as correções devido à absorção foram realizadas utilizando o programa SADABS.¹⁷⁵ A estrutura do complexo **3** foi resolvida por métodos diretos¹⁷⁶ e refinado em F^2 com parâmetros de temperatura anisotrópicos para todos os átomos que não forem H.¹⁷⁷ Os parâmetros de posição dos átomos de H nos fragmentos aromáticos, metínicos e nas aminas terminais dos ligantes e nas águas de cristalização foram obtidos a partir do mapa diferencial e refinados com um parâmetro de deslocamento isotrópico. **Figura A3** mostra a visualização do conteúdo da cela unitário em C2/c, incluindo quatro moléculas do complexo **3** e quatro moléculas de água de cristalização. Os parâmetros cristalográficos e os detalhes da coleta e refinamento dos dados estão apresentados na **Tabela A2**. Uma seleção de distâncias e ângulos de ligações mais relevantes está apresentada na **Tabela A3**.

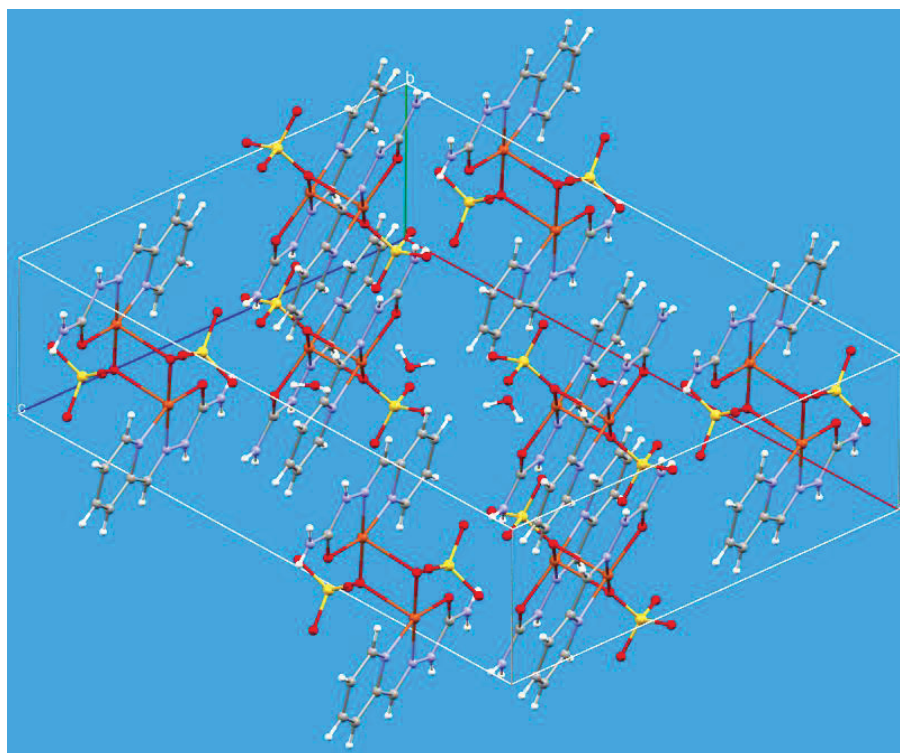


Figura A1. Visualização do empacotamento do complexo **3** e das águas de cristalização na cela unitária em C2/c e $Z = 4$, através da direção [101] um pouco inclinada. Átomos possuem raio arbitrário.

Tabela A2. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo **3**.

Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₆ C ₁₂ CuN ₈ O ₁₀
Massa molecular	590.79
<i>T</i> / K	173(2)
Radiação, λ / Å	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Dimensões da cela unitária	<i>a</i> = 11.2275(8) Å α = 90 °
	<i>b</i> = 17.0489(14) Å β = 109.826(2) °
	<i>c</i> = 12.3438(9) Å γ = 90 °
Volume / Å ³	2222.8(3)
Z, Densidade calculada / Mg m ⁻³	4, 1.765
Coefficiente de Absorção / mm ⁻¹	1.294
F(000)	1196
Cor e forma do cristal	Paralelepípedo, verde escuro
Dimensões do cristal / mm	0.141 x 0.169 x 0.219
Faixa de θ / °	3.0 a 26.0 °
Índice de faixas	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Integralidade para θ = 25,2 °	99.8 %
Correção de absorção	Semi-empírico através dos equivalentes
Max. e min. de transmissão	0.7454 e 0.6511
Reflexões coletadas / únicas	50866 / 4353 [R(int) = 0.118]
Nº de reflexões ‘observadas’ (<i>I</i> > 2 δ _{<i>i</i>})	3189
Estrutura determinada por	Dual-space, no SHELXT
Refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa em F ²
Dados / restrições / parâmetros	4353 / 0 / 380
Perfeição do ajuste em <i>F</i> ²	1.020
Índices R finais (dados ‘observados’)	R ₁ = 0.034, wR ₂ = 0.070
Índices R (todos os dados)	R ₁ = 0.066, wR ₂ = 0.077
Reflexões ponderadas	$w = [\delta^2(\text{Fo}^2) + (0.0391\omega)^2 + 0.0223\omega]^{-1}$ onde $\omega = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Maior diferença entre pico e vale / e.Å ⁻³	0.48 e -0.46
Localização do maior pico de diferença	O02D

Tabela A3. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação mais relevantes para o complexo **3** (X = O) e complexo **4** (X = S)[16].

	Complex 3	Complex 4*		Complex 3	Complex 4*
Cu-N2	1,9318(14)	2,024(2)	N1-Cu-N2	80,55(6)	80,2(1)
Cu-N1	2,0081(15)	1,953(2)	N1-Cu-X5	159,36(6)	160,1(1)
Cu-X5	1,9942(12)	2,279(1)	N1-Cu-O4	100,64(6)	95,3(1)
Cu-O4	1,9136(12)	1,922(2)	N1-Cu-O4'	96,77(6)	92,2(1)
Cu-O4'	2,2585(13)	2,306(2)	N2-Cu-X5	79,96(6)	85,1(1)
N1-C5	1,360(2)	1,326(3)	N2-Cu-O4	178,80(7)	175,4(1)
N1-C1	1,333(2)	1,361(3)	N2-Cu-O4'	101,39(6)	101,4(1)
N2-N3	1,350(2)	1,366(3)	X5-Cu-O4	98,86(6)	99,6(1)
N2-C6	1,277(2)	1,277(3)	X5-Cu-O4'	93,68(6)	104,0(1)
N3-C7	1,378(2)	1,362(3)	O4-Cu-O4'	78,44(5)	77,3(1)
N4-C7	1,317(2)	1,209(3)	Cu-O4-Cu'	101,56(5)	102,7(1)
C1-C2	1,391(3)	1,399(4)	Cu-N1-C5	111,84(12)	128,5(2)
C2-C3	1,372(3)	1,368(4)	Cu-N1-C1	128,86(13)	112,1(2)
C3-C4	1,387(3)	1,385(4)	C5-N1-C1	119,22(16)	119,2(2)
C4-C5	1,385(2)	1,380(3)	Cu-N2-C6	118,77(13)	117,7(2)
C5-C6	1,463(3)	1,457(3)	Cu-N2-N3	114,57(11)	120,0(1)
C7-X5	1,254(2)	1,703(3)	C6-N2-N3	126,53(16)	122,3(2)
S-O1	1,4449(16)	1,515(2)	Cu-X5-C7	112,71(11)	96,4(1)
S-O2	1,4552(13)	1,456(2)	C1-C2-C3	118,78(19)	119,1(3)
S-O3	1,4603(14)	1,470(2)	C2-C3-C4	120,11(19)	119,7(2)
S-O4	1,5110(13)	1,458(2)	C3-C4-C5	118,30(19)	118,6(3)
Cu-O4-S	125,17(8)	130,3(1)	C4-C5-N1	121,60(17)	121,8(2)
Cu'-O4-S	133,27(7)	126,3(1)	C4-C5-C6	123,28(17)	123,7(2)
O4-S-O1	106,87(9)	108,3(1)	N1-C1-C2	121,93(19)	121,6(2)
O4-S-O2	107,38(8)	106,1(1)	N1-C5-C6	115,07(15)	114,4(2)
O4-S-O3	107,36(9)	107,4(1)	C5-C6-N2	113,45(16)	115,1(2)
O1-S-O2	113,23(10)	112,4(1)	N3-N2-C6	126,54(16)	116,1(2)
O1-S-O3	112,08(11)	112,5(1)	N3-C7-X5	119,39(17)	121,5(2)
O2-S-O3	109,60(8)	109,8(1)	N3-C7-N4	117,21(17)	115,8(2)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (') -x+3/2,-y+1/2,-z

Informações cristalográficas adicionais podem ser encontradas no CCDC-1408407. Estas podem ser adquiridas sem custo no site www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html [ou na Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44(0)1223-336033; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

C.2 Complexo 5

Tabela A4. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo 5.

Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₆ N ₁₀ O ₈ Gd, NO ₃ , CH ₄ O	
Massa molecular	703,67	
T / K	302(2)	
Radiação, λ / Å	0,71073	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P_{\bar{1}}$	
Dimensões da cela unitária	a = 8,7881(16) Å	$\alpha = 77,544(8)^\circ$
	b = 12,105(2) Å	$\beta = 86,075(8)^\circ$
	c = 12,106(2) Å	$\gamma = 88,102(8)^\circ$
Volume / Å ³	1254,3(4)	
Z, Densidade calculada / Mg m ⁻³	2, 1,863	
Coefficiente de absorção / mm ⁻¹	2,725	
F(000)	694	
Cor e forma do cristal	Incolor, paralelepípedo	
Dimensões do cristal / mm	0,343 x 0,255 x 0,128	
Faixa de θ / °	2,9 a 27,5	
Índice de faixas	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 15$	
Integralidade para $\theta = 25,2^\circ$	99,8 %	
Correção de absorção	Semi-empírico através dos equivalentes	
Max. e min. de transmissão	0,7461 e 0,6826	
Reflexões coletadas / únicas	124952 / 5758 [R(int) = 0,029]	
Nº de reflexões ‘observadas’ ($I > 2\sigma_I$)	5507	
Estrutura determinada por	Métodos de fase intrínseca, no SHELXT	
Refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	5758 / 0 / 392	
Perfeição do ajuste F^2	1,100	
Índices R finais (dados ‘observados’)	$R_1 = 0,016, wR_2 = 0,039$	
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,017, wR_2 = 0,040$	
Reflexões ponderadas	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0219w)^2 + 0,5100w]^{-1}$ onde $w = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Maior diferença entre pico e vale / e.Å ⁻³	0,88 e -0,26	
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao átomo O(36B)	

Informações cristalográficas adicionais podem ser encontradas no CCDC-1867407. Estas podem ser adquiridas sem custo no site www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html [ou na Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44(0)1223-336033; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Tabela A5. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **5**.

Gd-O(11)	2.4226(14)	C(18)-N(13)	1.349(2)
Gd-O(23)	2.4035(12)	C(18)-C(19)	1.455(3)
Gd-O(27)	2.5100(14)	C(19)-N(20)	1.273(2)
Gd-O(28)	2.5399(14)	C(22)-O(23)	1.243(2)
Gd-O(30)	2.4748(14)	C(22)-N(24)	1.325(2)
Gd-O(31)	2.5030(14)	C(22)-N(21)	1.362(2)
Gd-N(01)	2.6073(14)	O(26)-N(25)	1.218(2)
Gd-N(08)	2.5801(14)	O(27)-N(25)	1.265(2)
Gd-N(13)	2.6568(15)	O(28)-N(25)	1.2557(19)
Gd-N(20)	2.5946(14)	O(30)-N(29)	1.278(2)
Gd-N(25)	2.9457(16)	O(31)-N(29)	1.259(2)
Gd-N(29)	2.9046(17)	O(32)-N(29)	1.211(2)
C(02)-N(01)	1.332(2)	N(08)-N(09)	1.358(2)
C(02)-C(03)	1.386(3)	N(09)-H(09)	0.86(3)
C(03)-C(04)	1.373(3)	N(12)-H(12A)	0.80(3)
C(04)-C(05)	1.380(3)	N(12)-H(12B)	0.86(3)
C(05)-C(06)	1.386(2)	N(20)-N(21)	1.361(2)
C(06)-N(01)	1.352(2)	N(21)-H(21)	0.78(3)
C(06)-C(07)	1.452(3)	N(24)-H(24A)	0.85(3)
C(07)-N(08)	1.274(2)	N(24)-H(24B)	0.80(3)
C(10)-O(11)	1.242(2)	C(37A)*-O(38)	1.421(6)
C(10)-N(12)	1.326(2)	C(37B)*-O(38)	1.310(10)
C(10)-N(09)	1.357(2)	O(38)-H(38)	0.89(4)
C(14)-N(13)	1.332(2)	N(33)-O(35B)	1.15(2)
C(14)-C(15)	1.384(3)	N(33)-O(36A)*	1.214(5)
C(15)-C(16)	1.371(3)	N(33)-O(34)	1.231(3)
C(16)-C(17)	1.381(3)	N(33)-O(35A)	1.274(16)
C(17)-C(18)	1.388(2)	N(33)-O(36B)*	1.295(6)
O(23)-Gd-O(11)	144.32(5)	C(04)-C(03)-H(03)	120.6
O(23)-Gd-O(30)	78.93(5)	C(02)-C(03)-H(03)	120.6
O(11)-Gd-O(30)	133.16(5)	C(03)-C(04)-C(05)	118.96(18)
O(23)-Gd-O(31)	124.92(5)	C(03)-C(04)-H(04)	120.5
O(11)-Gd-O(31)	90.76(5)	C(04)-C(05)-C(06)	118.94(19)
O(30)-Gd-O(31)	51.13(5)	N(01)-C(06)-C(05)	122.63(17)
O(23)-Gd-O(27)	72.23(5)	N(01)-C(06)-C(07)	116.74(15)
O(11)-Gd-O(27)	81.27(5)	C(05)-C(06)-C(07)	120.62(17)
O(30)-Gd-O(27)	144.32(5)	N(08)-C(07)-C(06)	117.74(15)
O(31)-Gd-O(27)	136.74(4)	O(11)-C(10)-N(12)	124.27(19)
O(23)-Gd-O(28)	72.05(5)	O(11)-C(10)-N(09)	120.29(17)
O(11)-Gd-O(28)	72.69(5)	N(12)-C(10)-N(09)	115.43(18)
O(30)-Gd-O(28)	137.27(5)	N(13)-C(14)-C(15)	123.53(19)
O(31)-Gd-O(28)	161.54(5)	C(16)-C(15)-C(14)	118.62(19)

Tabela A5. Continuação.

O(27)-Gd-O(28)	50.29(4)	C(15)-C(16)-C(17)	119.12(18)
O(23)-Gd-N(08)	125.20(4)	C(16)-C(17)-C(18)	118.89(18)
O(11)-Gd-N(08)	61.71(4)	N(13)-C(18)-C(17)	122.38(17)
O(30)-Gd-N(08)	115.40(5)	N(13)-C(18)-C(19)	116.40(14)
O(31)-Gd-N(08)	70.59(5)	C(17)-C(18)-C(19)	121.22(16)
O(27)-Gd-N(08)	68.24(5)	N(20)-C(19)-C(18)	117.82(15)
O(28)-Gd-N(08)	106.92(5)	O(23)-C(22)-N(24)	122.96(17)
O(23)-Gd-N(20)	61.62(4)	O(23)-C(22)-N(21)	120.12(15)
O(11)-Gd-N(20)	108.95(5)	N(24)-C(22)-N(21)	116.92(16)
O(30)-Gd-N(20)	70.91(5)	C(10)-O(11)-Gd	124.90(12)
O(31)-Gd-N(20)	111.67(5)	C(22)-O(23)-Gd	125.69(11)
O(27)-Gd-N(20)	111.12(5)	N(25)-O(27)-Gd	97.01(9)
O(28)-Gd-N(20)	67.90(5)	N(25)-O(28)-Gd	95.84(10)
N(08)-Gd-N(20)	170.65(5)	N(29)-O(30)-Gd	96.17(11)
O(23)-Gd-N(01)	72.50(4)	N(29)-O(31)-Gd	95.33(10)
O(11)-Gd-N(01)	123.10(5)	C(02)-N(01)-C(06)	117.21(15)
O(30)-Gd-N(01)	77.12(5)	C(02)-N(01)-Gd	122.64(12)
O(31)-Gd-N(01)	74.79(5)	C(06)-N(01)-Gd	120.14(11)
O(27)-Gd-N(01)	74.53(5)	C(07)-N(08)-N(09)	119.31(15)
O(28)-Gd-N(01)	120.90(5)	C(07)-N(08)-Gd	123.57(12)
N(08)-Gd-N(01)	61.56(5)	N(09)-N(08)-Gd	117.05(11)
N(20)-Gd-N(01)	127.68(5)	C(10)-N(09)-N(08)	115.32(15)
O(23)-Gd-N(13)	121.14(4)	C(10)-N(09)-H(09)	121.5(18)
O(11)-Gd-N(13)	67.96(5)	N(08)-N(09)-H(09)	123.1(18)
O(30)-Gd-N(13)	72.96(5)	C(10)-N(12)-H(12A)	115(2)
O(31)-Gd-N(13)	69.63(5)	C(10)-N(12)-H(12B)	117.7(17)
O(27)-Gd-N(13)	140.72(5)	H(12A)-N(12)-H(12B)	127(3)
O(28)-Gd-N(13)	95.96(5)	C(14)-N(13)-C(18)	117.44(16)
N(08)-Gd-N(13)	113.52(5)	C(14)-N(13)-Gd	122.40(12)
N(20)-Gd-N(13)	60.61(5)	C(18)-N(13)-Gd	119.98(11)
N(01)-Gd-N(13)	143.00(5)	C(19)-N(20)-N(21)	118.95(15)
O(23)-Gd-N(29)	103.68(5)	C(19)-N(20)-Gd	124.40(12)
O(11)-Gd-N(29)	110.82(5)	N(21)-N(20)-Gd	116.50(10)
O(30)-Gd-N(29)	25.93(5)	N(20)-N(21)-C(22)	114.94(14)
O(31)-Gd-N(29)	25.58(5)	N(20)-N(21)-H(21)	121.3(18)
O(27)-Gd-N(29)	151.77(4)	C(22)-N(21)-H(21)	121.9(18)
O(28)-Gd-N(29)	156.55(5)	C(22)-N(24)-H(24A)	117.3(17)
N(08)-Gd-N(29)	94.42(5)	O(26)-N(25)-O(28)	121.82(16)
N(20)-Gd-N(29)	89.58(5)	O(26)-N(25)-O(27)	121.49(15)
N(01)-Gd-N(29)	77.62(5)	O(28)-N(25)-O(27)	116.69(14)
N(13)-Gd-N(29)	65.95(5)	O(26)-N(25)-Gd	176.33(12)
O(23)-Gd-N(25)	69.19(4)	O(28)-N(25)-Gd	59.07(9)
O(11)-Gd-N(25)	76.60(5)	O(27)-N(25)-Gd	57.75(8)

Tabela A5. Continuação.

O(30)-Gd-N(25)	147.70(4)	O(32)-N(29)-O(31)	122.8(2)
O(31)-Gd-N(25)	158.62(4)	O(32)-N(29)-O(30)	121.5(2)
O(27)-Gd-N(25)	25.24(4)	O(31)-N(29)-O(30)	115.72(16)
O(28)-Gd-N(25)	25.09(4)	O(32)-N(29)-Gd	168.39(16)
N(08)-Gd-N(25)	88.16(5)	O(31)-N(29)-Gd	59.10(9)
N(20)-Gd-N(25)	88.94(5)	O(30)-N(29)-Gd	57.90(9)
N(01)-Gd-N(25)	97.53(5)	C(37B)*-O(38)-H(38)	106(2)
N(13)-Gd-N(25)	119.37(5)	C(37A)*-O(38)-H(38)	103(2)
N(29)-Gd-N(25)	172.50(4)	O(35B)-N(33)-O(34)	124.4(16)
N(01)-C(02)-C(03)	123.4(2)	O(36A)*-N(33)-O(34)	122.6(3)
N(01)-C(02)-H(02)	118.3	O(36A)*-N(33)-O(35A)	120.1(6)
C(03)-C(02)-H(02)	118.3	O(34)-N(33)-O(35A)	113.8(9)
C(04)-C(03)-C(02)	118.8(2)	O(35B)-N(33)-O(36B)*	113(3)
		O(34)-N(33)-O(36B)*	114.1(3)

* Átomos refinados isotropicamente

Tabela A6. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **5**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(05)-H(05)...O(31)#1	0.93	2.52	3.270(2)	137.5
N(09)-H(09)...O(34)	0.86(3)	1.88(3)	2.736(2)	177(3)
N(12)-H(12A)...O(26)#2	0.80(3)	2.29(3)	3.069(3)	166(3)
N(12)-H(12B)...O(36A^a)*	0.86(3)	2.15(3)	2.994(6)	171(2)
N(12)-H(12B)...O(36B^b)*	0.86(3)	2.05(3)	2.897(5)	172(2)
N(21)-H(21)...O(38)	0.78(3)	2.10(3)	2.848(2)	161(2)
N(24)-H(24A)...O(27)#3	0.85(3)	2.15(3)	2.994(2)	169(2)
N(24)-H(24B)...O(30)#4	0.80(3)	2.24(3)	2.987(2)	155(3)
C(37B^b)*-H(37E^b)...O(36B^b)#4*	0.96	2.40	3.266(18)	150.1
O(38)-H(38)...O(35A^a)#5	0.89(4)	1.95(4)	2.824(18)	167(3)
O(38)-H(38)...O(35B^b)#5	0.89(4)	2.23(6)	3.08(5)	160(3)

Transformações de simetria utilizadas para geração de átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+1, -z; #2 -x+1, -y, -z+1; #3 -x+1, -y+1, -z+1; #4 -x, -y+1, -z+1; #5 x-1, y, z+1

* Átomos refinados isotropicamente

C.3 Complexo 6

Tabela A7. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo 6.

Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₆ N ₁₀ O ₈ Tb, NO ₃ , CH ₄ O
Massa molecular	705,35
<i>T</i> / K	240(2)
Radiação, λ / Å	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₁
Dimensões da cela unitária	<i>a</i> = 8,7424(8) Å α = 77,268(4) <i>b</i> = 12,0551(10) Å β = 86,632(4) <i>c</i> = 12,0572(11) Å γ = 87,882(4)
Volume / Å ³	1236,95(19)
<i>Z</i> , Densidade calculada / Mg m ⁻³	2, 1,894
Coefficiente de absorção / mm ⁻¹	2,941
<i>F</i> (000)	696
Cor e forma do cristal	Incolor, paralelepípedo
Dimensões do cristal / mm	0,242 x 0,135 x 0,044
Faixa de θ / °	2,9 a 27,7
Índice de faixas	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Integralidade para $\theta = 25,2^\circ$	99,9 %
Correção de absorção	Semi-empírico através dos equivalentes
Max. e min. de transmissão	0,6985 e 0,5656
Reflexões coletadas / únicas	60747 / 5501 [R(int) = 0,200]
Nº de reflexões ‘observadas’ (<i>I</i> > 2 δ _{<i>i</i>})	4949
Estrutura determinada por	Métodos de fase intrínseca, no SHELXT
Refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa em <i>F</i> ²
Dados / restrições / parâmetros	5501 / 0 / 378
Perfeição do ajuste <i>F</i> ²	1,029
Índices <i>R</i> finais (dados ‘observados’)	<i>R</i> ₁ = 0,048, <i>wR</i> ₂ = 0,114
Índices <i>R</i> (todos os dados)	<i>R</i> ₁ = 0,055, <i>wR</i> ₂ = 0,118
Reflexões ponderadas	$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0635\omega)^2 + 3,800\omega]^{-1}$ onde $\omega = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Maior diferença entre pico e vale / e.Å ⁻³	1,74 e -1,34
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao átomo Tb

Informações cristalográficas adicionais podem ser encontradas no CCDC-1867408. Estas podem ser adquiridas sem custo no site www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html [ou na Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44(0)1223-336033; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Tabela A8. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **6**.

Tb-O(11)	2.410(4)	C(16)-C(17)	1.369(9)
Tb-O(23)	2.392(4)	C(17)-C(18)	1.379(7)
Tb-O(27)	2.493(4)	C(18)-N(13)	1.351(7)
Tb-O(28)	2.530(4)	C(18)-C(19)	1.463(7)
Tb-O(30)	2.457(4)	C(19)-N(20)	1.274(7)
Tb-O(31)	2.486(4)	C(22)-O(23)	1.239(6)
Tb-N(01)	2.595(4)	C(22)-N(24)	1.323(7)
Tb-N(08)	2.557(5)	C(22)-N(21)	1.375(7)
Tb-N(13)	2.643(4)	O(26)-N(25)	1.229(6)
Tb-N(20)	2.581(4)	O(27)-N(25)	1.269(5)
Tb-N(25)	2.925(5)	O(28)-N(25)	1.243(6)
Tb-N(29)	2.895(5)	O(30)-N(29)	1.272(6)
C(02)-N(01)	1.337(8)	O(31)-N(29)	1.270(7)
C(02)-C(03)	1.400(8)	O(32)-N(29)	1.209(7)
C(03)-C(04)	1.380(10)	N(08)-N(09)	1.375(7)
C(04)-C(05)	1.384(9)	N(09)-H(09)	0.91(9)
C(05)-C(06)	1.377(7)	N(12)-H(12A)	0.84(7)
C(06)-N(01)	1.350(7)	N(12)-H(12B)	0.78(7)
C(06)-C(07)	1.464(8)	N(20)-N(21)	1.356(6)
C(07)-N(08)	1.266(7)	N(21)-H(21)	0.71(7)
C(10)-O(11)	1.243(7)	N(24)-H(24A)	0.93(7)
C(10)-N(12)	1.320(8)	N(24)-H(24B)	0.78(7)
C(10)-N(09)	1.365(7)	C(37)-O(38)	1.377(10)
C(14)-N(13)	1.344(7)	N(33)-O(36)	1.217(8)
C(14)-C(15)	1.381(8)	N(33)-O(34)	1.228(8)
C(15)-C(16)	1.381(9)	N(33)-O(35)	1.247(8)
O(23)-Tb-O(11)	144.08(14)	N(01)-C(02)-C(03)	122.8(6)
O(23)-Tb-O(30)	79.16(14)	C(04)-C(03)-C(02)	118.8(6)
O(11)-Tb-O(30)	133.05(14)	C(03)-C(04)-C(05)	118.7(5)
O(23)-Tb-O(31)	125.19(14)	C(06)-C(05)-C(04)	119.2(5)
O(11)-Tb-O(31)	90.73(14)	N(01)-C(06)-C(05)	123.0(5)
O(30)-Tb-O(31)	51.38(14)	N(01)-C(06)-C(07)	116.4(4)
O(23)-Tb-O(27)	72.12(14)	C(05)-C(06)-C(07)	120.7(5)
O(11)-Tb-O(27)	81.31(14)	N(08)-C(07)-C(06)	117.0(5)
O(30)-Tb-O(27)	144.43(14)	O(11)-C(10)-N(12)	124.6(5)
O(31)-Tb-O(27)	136.32(12)	O(11)-C(10)-N(09)	120.6(5)
O(23)-Tb-O(28)	72.00(14)	N(12)-C(10)-N(09)	114.8(5)
O(11)-Tb-O(28)	72.50(14)	N(13)-C(14)-C(15)	123.3(5)
O(30)-Tb-O(28)	137.20(14)	C(16)-C(15)-C(14)	119.1(5)
O(31)-Tb-O(28)	161.44(14)	C(17)-C(16)-C(15)	118.3(5)
O(27)-Tb-O(28)	50.50(12)	C(16)-C(17)-C(18)	119.8(5)
O(23)-Tb-N(08)	124.81(13)	N(13)-C(18)-C(17)	122.8(5)

Tabela A8. Continuação.

O(11)-Tb-N(08)	62.16(13)	N(13)-C(18)-C(19)	115.6(4)
O(30)-Tb-N(08)	115.48(13)	C(17)-C(18)-C(19)	121.6(5)
O(31)-Tb-N(08)	70.41(14)	N(20)-C(19)-C(18)	117.6(5)
O(27)-Tb-N(08)	67.92(13)	O(23)-C(22)-N(24)	123.0(5)
O(28)-Tb-N(08)	106.91(14)	O(23)-C(22)-N(21)	120.1(5)
O(23)-Tb-N(20)	61.94(13)	N(24)-C(22)-N(21)	116.9(5)
O(11)-Tb-N(20)	108.38(13)	C(10)-O(11)-Tb	124.9(3)
O(30)-Tb-N(20)	71.10(13)	C(22)-O(23)-Tb	125.5(3)
O(31)-Tb-N(20)	112.09(14)	N(25)-O(27)-Tb	96.6(3)
O(27)-Tb-N(20)	111.18(13)	N(25)-O(28)-Tb	95.6(3)
O(28)-Tb-N(20)	67.64(14)	N(29)-O(30)-Tb	96.7(3)
N(08)-Tb-N(20)	170.50(14)	N(29)-O(31)-Tb	95.3(3)
O(23)-Tb-N(01)	72.13(13)	C(02)-N(01)-C(06)	117.6(5)
O(11)-Tb-N(01)	123.64(14)	C(02)-N(01)-Tb	122.2(4)
O(30)-Tb-N(01)	77.15(14)	C(06)-N(01)-Tb	120.2(3)
O(31)-Tb-N(01)	74.85(14)	C(07)-N(08)-N(09)	118.0(5)
O(27)-Tb-N(01)	74.41(13)	C(07)-N(08)-Tb	124.5(4)
O(28)-Tb-N(01)	120.86(13)	N(09)-N(08)-Tb	117.5(3)
N(08)-Tb-N(01)	61.66(14)	C(10)-N(09)-N(08)	114.2(5)
N(20)-Tb-N(01)	127.68(14)	C(10)-N(09)-H(09)	117(5)
O(23)-Tb-N(13)	121.48(13)	N(08)-N(09)-H(09)	128(5)
O(11)-Tb-N(13)	67.64(14)	C(10)-N(12)-H(12A)	115(5)
O(30)-Tb-N(13)	72.91(14)	C(10)-N(12)-H(12B)	121(5)
O(31)-Tb-N(13)	69.72(13)	H(12A)-N(12)-H(12B)	124(7)
O(27)-Tb-N(13)	140.75(13)	C(14)-N(13)-C(18)	116.7(5)
O(28)-Tb-N(13)	95.92(13)	C(14)-N(13)-Tb	122.5(4)
N(08)-Tb-N(13)	113.59(14)	C(18)-N(13)-Tb	120.6(3)
N(20)-Tb-N(13)	60.65(14)	C(19)-N(20)-N(21)	118.3(4)
N(01)-Tb-N(13)	143.07(14)	C(19)-N(20)-Tb	124.8(4)
O(23)-Tb-N(29)	103.81(15)	N(21)-N(20)-Tb	116.7(3)
O(11)-Tb-N(29)	110.90(14)	N(20)-N(21)-C(22)	114.5(4)
O(30)-Tb-N(29)	25.87(14)	N(20)-N(21)-H(21)	121(6)
O(31)-Tb-N(29)	25.90(14)	C(22)-N(21)-H(21)	124(6)
O(27)-Tb-N(29)	151.68(12)	C(22)-N(24)-H(24A)	122(4)
O(28)-Tb-N(29)	156.44(13)	C(22)-N(24)-H(24B)	117(5)
N(08)-Tb-N(29)	94.55(14)	H(24A)-N(24)-H(24B)	119(6)
N(20)-Tb-N(29)	89.72(14)	O(26)-N(25)-O(28)	122.0(4)
N(01)-Tb-N(29)	77.69(14)	O(26)-N(25)-O(27)	120.9(4)
N(13)-Tb-N(29)	65.93(14)	O(28)-N(25)-O(27)	117.2(4)
O(23)-Tb-N(25)	69.12(14)	O(26)-N(25)-Tb	176.3(4)
O(11)-Tb-N(25)	76.44(13)	O(28)-N(25)-Tb	59.4(3)
O(30)-Tb-N(25)	147.80(13)	O(27)-N(25)-Tb	57.9(2)
O(31)-Tb-N(25)	158.36(13)	O(32)-N(29)-O(31)	123.0(5)

Tabela A8. Continuação.

O(27)-Tb-N(25)	25.52(12)	O(32)-N(29)-O(30)	122.0(6)
O(28)-Tb-N(25)	25.02(12)	O(31)-N(29)-O(30)	114.9(5)
N(08)-Tb-N(25)	88.10(13)	O(32)-N(29)-Tb	166.8(4)
N(20)-Tb-N(25)	88.70(13)	O(31)-N(29)-Tb	58.8(3)
N(01)-Tb-N(25)	97.62(13)	O(30)-N(29)-Tb	57.4(3)
N(13)-Tb-N(25)	119.21(13)	O(36)-N(33)-O(34)	120.7(6)
N(29)-Tb-N(25)	172.61(13)	O(36)-N(33)-O(35)	121.9(7)
		O(34)-N(33)-O(35)	117.4(6)

Tabela A9. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **6**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(05)-H(05)...O(31)#1	0.94	2.52	3.288(6)	139.3
N(09)-H(09)...O(34)	0.91(9)	1.83(9)	2.728(7)	171(8)
N(12)-H(12A)...O(26)#2	0.84(7)	2.23(7)	3.054(7)	168(7)
N(12)-H(12B)...O(36)	0.78(7)	2.16(7)	2.938(9)	176(7)
N(21)-H(21)...O(38)	0.71(7)	2.16(7)	2.833(7)	160(8)
N(24)-H(24A)...O(27)#3	0.93(7)	2.07(7)	2.988(6)	173(6)
N(24)-H(24B)...O(30)#4	0.78(7)	2.27(8)	2.987(7)	154(7)
O(38)-H(38)...O(35)#5	0.83	2.05	2.870(8)	171.6

Transformações de simetria utilizadas para geração de átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+1, -z; #2 -x+1, -y, -z+1; #3 -x+1, -y+1, -z+1; #4 -x, -y+1, -z+1; #5 x-1, y, z+1

C.4 Complexo 7

Tabela A10. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo 7.

Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₆ N ₁₀ O ₈ Dy, NO ₃ , CH ₄ O (7)
Massa molecular	708,92
T / K	200(2)
Radiação, λ / Å	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P_{\bar{1}}$
Dimensões da cela unitária	a = 8,7566(12) Å $\alpha = 77,431(5)^\circ$ b = 12,0866(17) Å $\beta = 86,433(5)^\circ$ c = 12,0679(17) Å $\gamma = 88,137(5)^\circ$
Volume / Å ³	1244,0(3)
Z, Densidade calculada / Mg m ⁻³	2, 1,893
Coefficiente de absorção / mm ⁻¹	3,085
F(000)	698
Cor e forma do cristal	Incolor, paralelepípedo
Dimensões do cristal / mm	0,497 x 0,143 x 0,064
Faixa de θ / °	3,3 a 28,0
Índice de faixas	$-11 \leq h \leq 11$, $-15 \leq k \leq 15$, $-15 \leq l \leq 15$
Integralidade para $\theta = 25,2^\circ$	99,8
Correção de absorção	Semi-empírico através dos equivalentes
Max. e min. de transmissão	0,7458 e 0,5878
Reflexões coletadas / únicas	178240 / 5992 [R(int) = 0,039]
Nº de reflexões ‘observadas’ ($I > 2\sigma_I$)	5639
Estrutura determinada por	Métodos de fase intrínseca, no SHELXT
Refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa em F ²
Dados / restrições / parâmetros	5986 / 0 / 421
Perfeição do ajuste F^2	1,078
Índices R finais (dados ‘observados’)	R = 0,014, wR ₂ = 0,034
Índices R (todos os dados)	R = 0,017, wR ₂ = 0,035
Reflexões ponderadas	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0176w)^2 + 0,604w]^{-1}$ onde $w = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Maior diferença entre pico e vale / e.Å ⁻³	0,70 e -0,38
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao átomo O(36)

Tabela A11. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **7**.

Dy-O(11)	2,3953(12)	C(15)-C(16)	1,376(3)
Dy-O(23)	2,3777(12)	C(15)-H(15)	0,87(2)
Dy-O(27)	2,4871(12)	C(16)-C(17)	1,382(3)
Dy-O(28)	2,5254(13)	C(16)-H(16)	0,96(2)
Dy-O(30)	2,4506(13)	C(17)-C(18)	1,388(2)
Dy-O(31)	2,4819(13)	C(17)-H(17)	0,95(2)
Dy-N(01)	2,5835(14)	C(18)-N(13)	1,355(2)
Dy-N(08)	2,5582(13)	C(18)-C(19)	1,454(2)
Dy-N(13)	2,6404(14)	C(19)-N(20)	1,274(2)
Dy-N(20)	2,5744(13)	C(19)-H(19)	0,92(2)
Dy-N(25)	2,9260(14)	C(22)-O(23)	1,2483(19)
Dy-N(29)	2,8806(16)	C(22)-N(24)	1,327(2)
C(02)-N(01)	1,334(2)	C(22)-N(21)	1,364(2)
C(02)-C(03)	1,388(3)	O(26)-N(25)	1,2226(19)
C(02)-H(02)	0,96(2)	O(27)-N(25)	1,2674(18)
C(03)-C(04)	1,378(3)	O(28)-N(25)	1,2584(18)
C(03)-H(03)	0,90(3)	O(30)-N(29)	1,281(2)
C(04)-C(05)	1,382(3)	O(31)-N(29)	1,265(2)
C(04)-H(04)	0,93(3)	O(32)-N(29)	1,214(2)
C(05)-C(06)	1,385(2)	N(08)-N(09)	1,356(2)
C(05)-H(05)	0,96(2)	N(09)-H(09)	0,82(3)
C(06)-N(01)	1,359(2)	N(12)-H(12A)	0,86(3)
C(06)-C(07)	1,452(2)	N(12)-H(12B)	0,82(3)
C(07)-N(08)	1,276(2)	N(20)-N(21)	1,3651(19)
C(07)-H(07)	0,94(2)	N(21)-H(21)	0,79(3)
C(10)-O(11)	1,247(2)	N(24)-H(24A)	0,88(3)
C(10)-N(12)	1,323(2)	N(24)-H(24B)	0,81(3)
C(10)-N(09)	1,359(2)	C(37)-O(38)	1,377(4)
C(14)-N(13)	1,334(2)	O(38)-H(38)	0,77(3)
C(14)-C(15)	1,386(3)	N(33)-O(36)	1,223(3)
C(14)-H(14)	0,94(3)	N(33)-O(35)	1,230(3)
		N(33)-O(34)	1,233(3)
O(23)-Dy-O(11)	143,68(5)	C(06)-C(05)-H(05)	118,4(14)
O(23)-Dy-O(30)	78,88(4)	N(01)-C(06)-C(05)	122,86(16)
O(11)-Dy-O(30)	133,58(5)	N(01)-C(06)-C(07)	116,48(14)
O(23)-Dy-O(31)	125,23(4)	C(05)-C(06)-C(07)	120,65(16)
O(11)-Dy-O(31)	91,09(5)	N(08)-C(07)-C(06)	117,36(15)
O(30)-Dy-O(31)	51,81(4)	N(08)-C(07)-H(07)	123,7(13)
O(23)-Dy-O(27)	72,29(4)	C(06)-C(07)-H(07)	119,0(13)
O(11)-Dy-O(27)	80,91(4)	O(11)-C(10)-N(12)	124,34(17)
O(30)-Dy-O(27)	144,40(4)	O(11)-C(10)-N(09)	120,08(15)
O(31)-Dy-O(27)	136,02(4)	N(12)-C(10)-N(09)	115,57(16)

Tabela A11. Continuação.

O(23)-Dy-O(28)	71,89(4)	N(13)-C(14)-C(15)	123,39(18)
O(11)-Dy-O(28)	72,22(5)	N(13)-C(14)-H(14)	119,0(15)
O(30)-Dy-O(28)	136,67(4)	C(15)-C(14)-H(14)	117,6(15)
O(31)-Dy-O(28)	161,49(4)	C(16)-C(15)-C(14)	118,78(18)
O(27)-Dy-O(28)	50,78(4)	C(16)-C(15)-H(15)	123,2(16)
O(23)-Dy-N(08)	125,01(4)	C(14)-C(15)-H(15)	118,1(16)
O(11)-Dy-N(08)	62,22(4)	C(15)-C(16)-C(17)	119,08(17)
O(30)-Dy-N(08)	115,71(4)	C(15)-C(16)-H(16)	122,0(13)
O(31)-Dy-N(08)	70,13(4)	C(17)-C(16)-H(16)	118,9(13)
O(27)-Dy-N(08)	67,92(4)	C(16)-C(17)-C(18)	118,81(17)
O(28)-Dy-N(08)	107,23(4)	C(16)-C(17)-H(17)	121,4(13)
O(23)-Dy-N(20)	62,13(4)	C(18)-C(17)-H(17)	119,8(13)
O(11)-Dy-N(20)	108,11(4)	N(13)-C(18)-C(17)	122,57(16)
O(30)-Dy-N(20)	70,74(4)	N(13)-C(18)-C(19)	116,18(14)
O(31)-Dy-N(20)	112,05(4)	C(17)-C(18)-C(19)	121,25(15)
O(27)-Dy-N(20)	111,53(4)	N(20)-C(19)-C(18)	117,53(14)
O(28)-Dy-N(20)	67,54(4)	N(20)-C(19)-H(19)	122,0(14)
N(08)-Dy-N(20)	170,32(4)	C(18)-C(19)-H(19)	120,5(14)
O(23)-Dy-N(01)	72,15(4)	O(23)-C(22)-N(24)	123,04(16)
O(11)-Dy-N(01)	123,94(4)	O(23)-C(22)-N(21)	120,17(15)
O(30)-Dy-N(01)	76,97(5)	N(24)-C(22)-N(21)	116,79(15)
O(31)-Dy-N(01)	74,55(4)	C(10)-O(11)-Dy	124,81(11)
O(27)-Dy-N(01)	74,66(4)	C(22)-O(23)-Dy	125,60(10)
O(28)-Dy-N(01)	121,20(4)	N(25)-O(27)-Dy	97,01(9)
N(08)-Dy-N(01)	61,92(4)	N(25)-O(28)-Dy	95,42(9)
N(20)-Dy-N(01)	127,67(4)	N(29)-O(30)-Dy	95,96(10)
O(23)-Dy-N(13)	121,86(4)	N(29)-O(31)-Dy	94,92(10)
O(11)-Dy-N(13)	67,63(4)	C(02)-N(01)-C(06)	117,04(15)
O(30)-Dy-N(13)	72,90(5)	C(02)-N(01)-Dy	122,77(11)
O(31)-Dy-N(13)	69,43(4)	C(06)-N(01)-Dy	120,18(10)
O(27)-Dy-N(13)	140,89(4)	C(07)-N(08)-N(09)	119,08(14)
O(28)-Dy-N(13)	96,14(4)	C(07)-N(08)-Dy	123,81(11)
N(08)-Dy-N(13)	112,99(4)	N(09)-N(08)-Dy	117,05(10)
N(20)-Dy-N(13)	60,86(4)	N(08)-N(09)-C(10)	115,06(14)
N(01)-Dy-N(13)	142,51(5)	N(08)-N(09)-H(09)	122,2(18)
O(23)-Dy-N(29)	103,86(5)	C(10)-N(09)-H(09)	122,8(18)
O(11)-Dy-N(29)	111,24(5)	C(10)-N(12)-H(12A)	115,9(17)
O(30)-Dy-N(29)	26,25(4)	C(10)-N(12)-H(12B)	119,2(18)
O(31)-Dy-N(29)	25,94(4)	H(12A)-N(12)-H(12B)	125(2)
O(27)-Dy-N(29)	151,56(4)	C(14)-N(13)-C(18)	117,35(15)
O(28)-Dy-N(29)	156,31(4)	C(14)-N(13)-Dy	122,52(12)
N(08)-Dy-N(29)	94,35(5)	C(18)-N(13)-Dy	119,88(10)
N(20)-Dy-N(29)	89,66(5)	C(19)-N(20)-N(21)	118,62(14)

Tabela A11. Continuação.

N(01)-Dy-N(29)	77,37(5)	C(19)-N(20)-Dy	124,69(11)
N(13)-Dy-N(29)	65,72(5)	N(21)-N(20)-Dy	116,53(9)
O(23)-Dy-N(25)	69,19(4)	C(22)-N(21)-N(20)	114,43(13)
O(11)-Dy-N(25)	76,02(4)	C(22)-N(21)-H(21)	122,1(18)
O(30)-Dy-N(25)	147,60(4)	N(20)-N(21)-H(21)	121,8(18)
O(31)-Dy-N(25)	158,06(4)	C(22)-N(24)-H(24A)	117,7(15)
O(27)-Dy-N(25)	25,46(4)	C(22)-N(24)-H(24B)	119,2(19)
O(28)-Dy-N(25)	25,35(4)	H(24A)-N(24)-H(24B')	120(2)
N(08)-Dy-N(25)	88,07(4)	O(26)-N(25)-O(28)	121,91(15)
N(20)-Dy-N(25)	89,04(4)	O(26)-N(25)-O(27)	121,44(14)
N(01)-Dy-N(25)	97,76(4)	O(28)-N(25)-O(27)	116,65(13)
N(13)-Dy-N(25)	119,60(4)	O(26)-N(25)-Dy	176,67(11)
N(29)-Dy-N(25)	172,65(4)	O(28)-N(25)-Dy	59,23(8)
N(01)-C(02)-C(03)	123,30(18)	O(27)-N(25)-Dy	57,53(8)
N(01)-C(02)-H(02)	117,1(14)	O(32)-N(29)-O(31)	122,89(18)
C(03)-C(02)-H(02)	119,6(14)	O(32)-N(29)-O(30)	121,42(17)
C(04)-C(03)-C(02)	119,14(19)	O(31)-N(29)-O(30)	115,68(14)
C(04)-C(03)-H(03)	124,2(16)	O(32)-N(29)-Dy	168,18(14)
C(02)-C(03)-H(03)	116,7(16)	O(31)-N(29)-Dy	59,14(8)
C(03)-C(04)-C(05)	118,65(17)	O(30)-N(29)-Dy	57,79(8)
C(03)-C(04)-H(04)	122,0(16)	C(37)-O(38)-H(38)	107(2)
C(05)-C(04)-H(04)	119,3(16)	O(36)-N(33)-O(35)	122,9(2)
C(04)-C(05)-C(06)	118,98(18)	O(36)-N(33)-O(34)	119,6(2)
C(04)-C(05)-H(05)	122,5(14)	O(35)-N(33)-O(34)	117,5(2)

Tabela A12. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo 7.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(05)-H(05)...O(31)#1	0,96(2)	2,51(2)	3,292(2)	138,4(18)
N(09)-H(09)...O(34)	0,82(3)	1,92(3)	2,743(2)	180(3)
N(12)-H(12A)...O(26)#2	0,86(3)	2,21(3)	3,049(2)	167(2)
N(12)-H(12B)...O(36)	0,82(3)	2,12(3)	2,939(3)	178(2)
N(21)-H(21)...O(38)	0,79(3)	2,09(3)	2,849(2)	161(2)
N(24)-H(24A)...O(27)#3	0,88(3)	2,12(3)	2,988(2)	169(2)
N(24)-H(24B)...O(30)#4	0,81(3)	2,23(3)	2,993(2)	157(3)
O(38)-H(38)...O(35)#5	0,77(3)	2,14(3)	2,889(3)	166(3)

Transformações de simetria utilizadas para geração de átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+1, -z; #2 -x+1, -y, -z+1; #3 -x+1, -y+1, -z+1; #4 -x, -y+1, -z+1; #5 x-1, y, z+1

Apêndice D. ESI-HRMS adicionais dos complexos 5–7

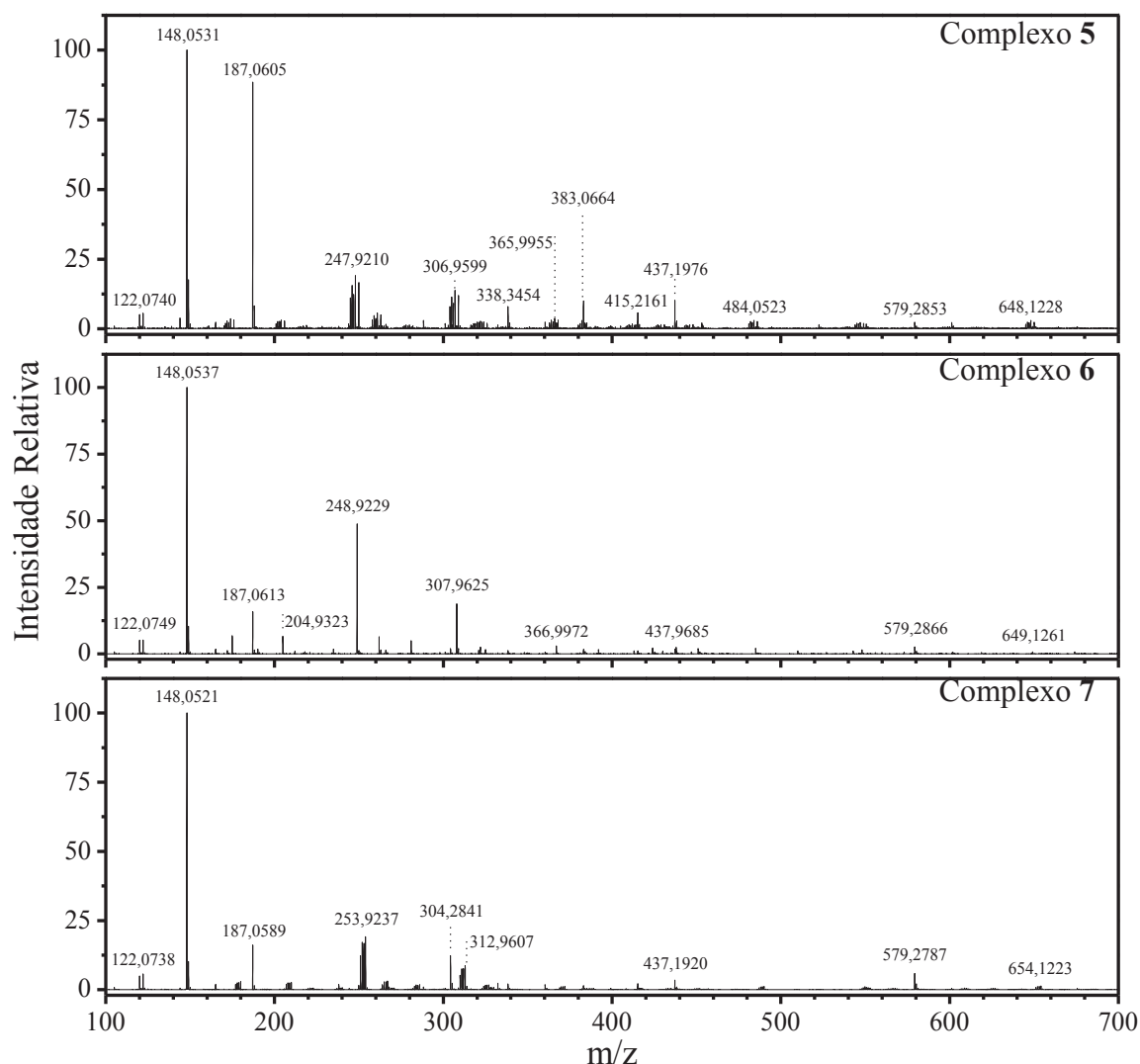
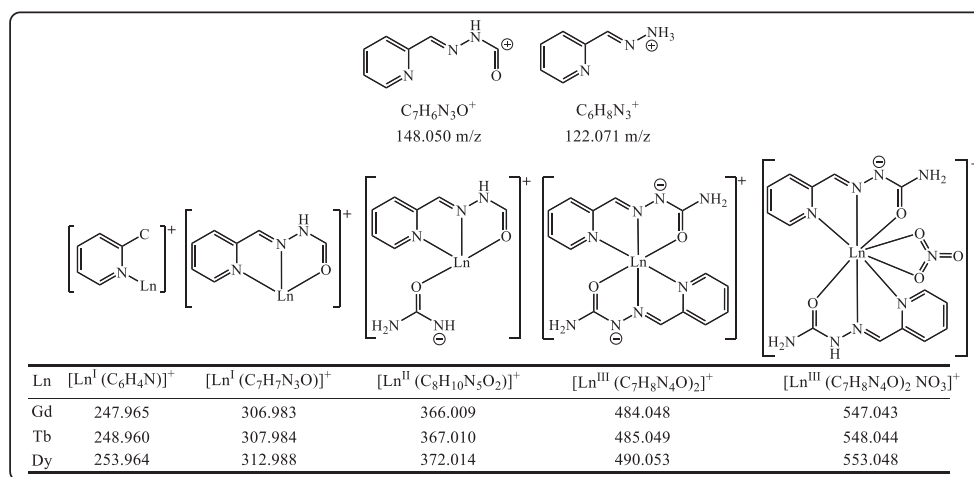


Figura A4. Espectros completos de ESI-HRMS em modo positivo para os complexos 5–7 feitos em uma solução de MeOH:água (9:1).



Esquema A1. Fragmentos atribuídos a partir dos dados experimentais para os complexos [Ln(hscpy)₂(NO₃)₂]NO₃, Ln = Gd, Tb ou Dy.

Apêndice E. Caracterizações Magnéticas Adicionais do Complexo 7

A **Figura A5** traz os gráficos de χ_M versus ω utilizados nos ajustes com a **Equação (13)** referenciados no texto do **capítulo 2.6**. Nestes é possível observar com mais clareza as discussões realizadas anteriormente, como também as curvas resultantes dos ajustes.

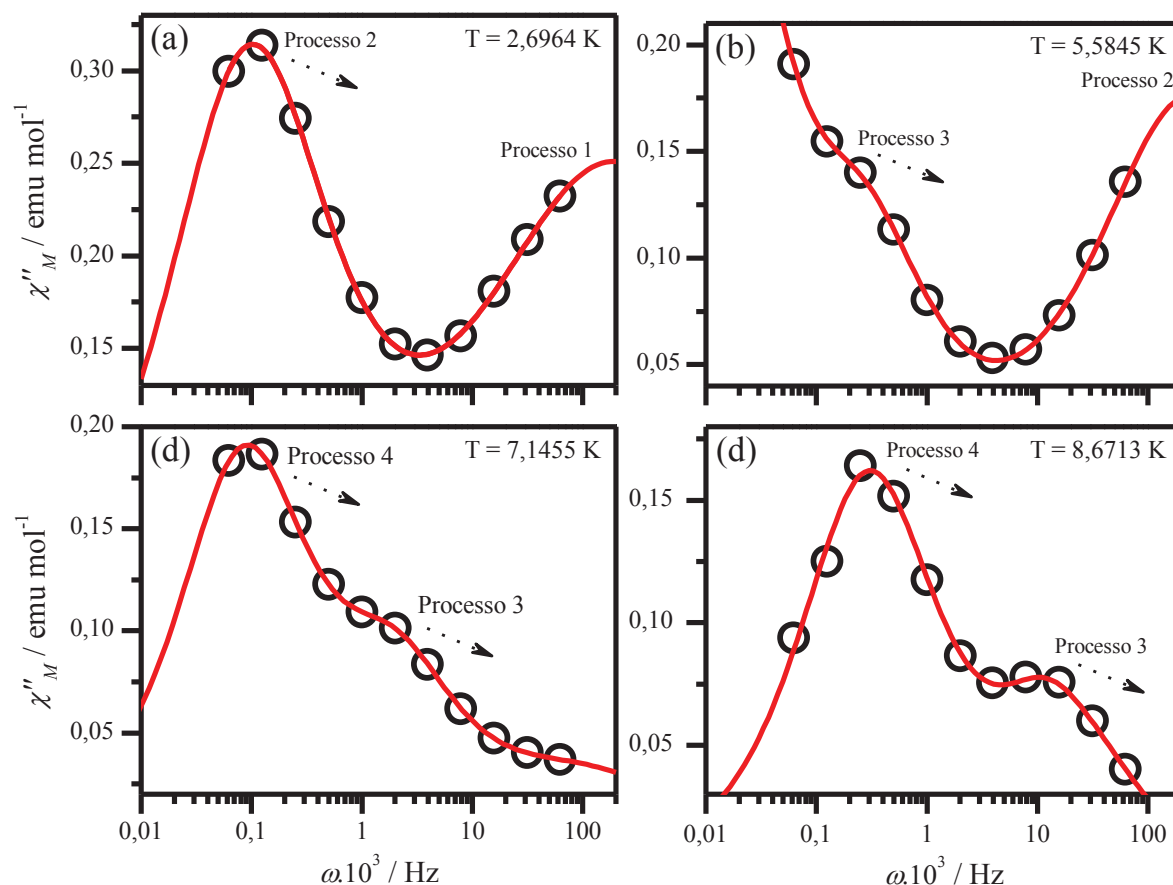


Figura A5. Gráficos de χ''_M versus ω para o complexo 7 em diferentes temperaturas mostrando (a) o primeiro valor de temperatura na qual é possível observar um máximo para o processo 2 de relaxação; (b) a temperatura na qual o processo 3 é visível; (c) a primeira observação do máximo para o processo 4; (d) o momento em que o processo 3 passa a apresentar um máximo. (○) Dados experimentais. (—) Curvas ajustadas. Flechas tracejadas indicam a direção de deslocamento do máximo das curvas com o aumento da temperatura.

Apêndice F. Caracterizações Adicionais do Capítulo 3

F.1 Caracterização do Precursor Dimetilpiridina-2,6-dicarboxilato

O produto obtido a partir da reação do ácido piridina-2,6-dicarboxílico com metanol em meio ácido, com o intuito da obtenção do precursor dimetilpiridina-2,6-dicarboxilato, foi caracterizado através da técnica de NMR de ^1H . O espectro, realizado em solução de CDCl_3 , está apresentado na **Figura A6**. Neste é possível observar três sinais, um singlete em 4,04 ppm, com integração relativa próxima a 6, um tripleto em 8,04 ppm, com integração relativa próxima a 2, e um dubleto em 8,33 ppm, com integração relativa igual a 1. Dessa maneira, o primeiro sinal é atribuído aos hidrogênios das metilas dos grupamentos éster, nas posições 5 da molécula, de acordo com o esquema inserido na **Figura A6**, visto que a simetria C_{2v} desta torna estes equivalentes, não estando próximos a outros hidrogênios impossibilitando qualquer acoplamento com outros hidrogênios, além de sua integração ser próxima de seis. O sinal em 8,33 ppm é atribuído aos hidrogênios da posição 2, visto possuírem ambientes químicos equivalentes e apenas o hidrogênio da posição 1 para acoplamento, além do valor de integração próximo a dois. Por fim, o sinal em 8,04 ppm é atribuído ao hidrogênio na posição, levando em consideração seu acoplamento com os dois hidrogênios vicinais, mesma constante de acoplamento obtido para os hidrogênios das posições 2 (7,74 Hz) e valor de integração assumido como 1.

Ademais, resultados em publicações anteriores^{158,178} sustentam os dados de ^1H -NMR aqui apresentados. Assim, conclui-se que a síntese do precursor dimetilpiridina-2,6-dicarboxilato foi realizada com êxito.

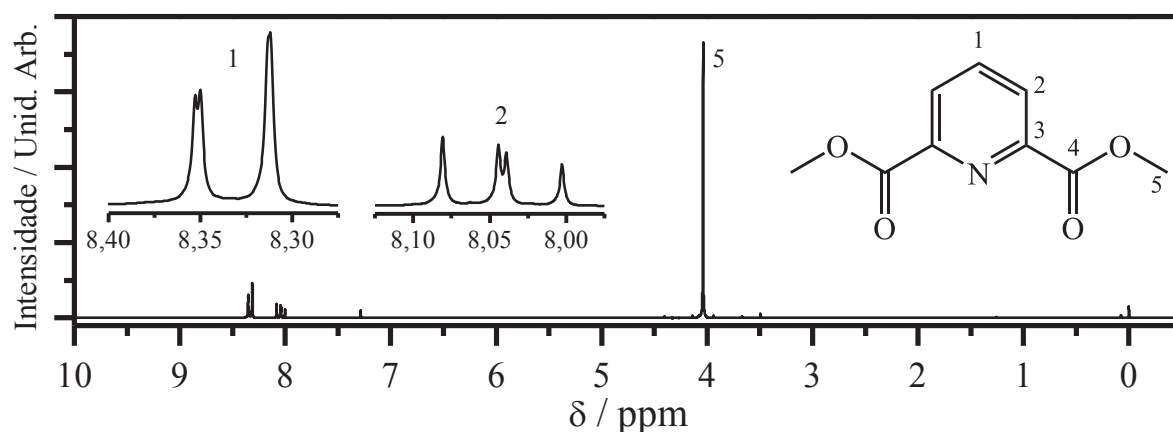


Figura A2. Espectro de ^1H -NMR para o precursor 2,6-dimetanolpiridina em CDCl_3 , utilizando TMS como referência.

F.2 Caracterização do Precursor 2,6-dimetanolpiridina

Seguindo a rota sintética proposta, o produto da redução do dimetilpiridina-2,6-dicarboxilato com borohidreto foi também caracterizado pela técnica de NMR de ^1H . O espectro obtido em solução de CDCl_3 está apresentado na **Figura A7**. São observados quatro sinais no espectro referentes a molécula de interesse. Três deles com boa intensidade e definição, em 4,78, 7,19 e 7,70 ppm, e um alargado e de baixa intensidade em 3,39 ppm. Novamente, o grupo de ponto da molécula é C_{2v} , tornando certas posições equivalentes, de acordo com o esquema inserido na **Figura A7**. Ao analisarmos a área do sinal em 3,39 ppm, foram obtidos valores de integração menores do que 1. Sabendo-se que os hidrogênios ácidos das hidroxilas sofrem troca isotópica em solução, atingindo um equilíbrio com sua forma deuterada e resultando na perda de sinal no espectro de NRM de ^1H , atribui-se, assim, o sinal em 3,39 ppm aos hidrogênios das hidroxilas da molécula, posições 5. O sinal em 4,78 ppm se apresenta na forma de um singlete com valor de integração igual a 4, sendo atribuído inequivocamente aos hidrogênios das posições 4. O sinal em 7,19, visto se tratar de um dubleto com valor de integração igual a dois, foi atribuído aos hidrogênios nas posições 2 da molécula, uma vez que estes possuem apenas o hidrogênio da posição 1 para acoplar a curta distância. Por final, o sinal em 7,70 é atribuído ao hidrogênio na posição 1, visto sua multiplicidade ser a de triplete, com constante de acoplamento de 7,73 Hz, igual a observada para o sinal em 7,19 ppm.

Adicionalmente, resultados anteriores encontrados na literatura^{159,179} corroboram com os dados de ^1H -NMR discutidos. Dessa maneira, pode ser inferido o sucesso de síntese do precursor 2,6-dimetanolpiridina.

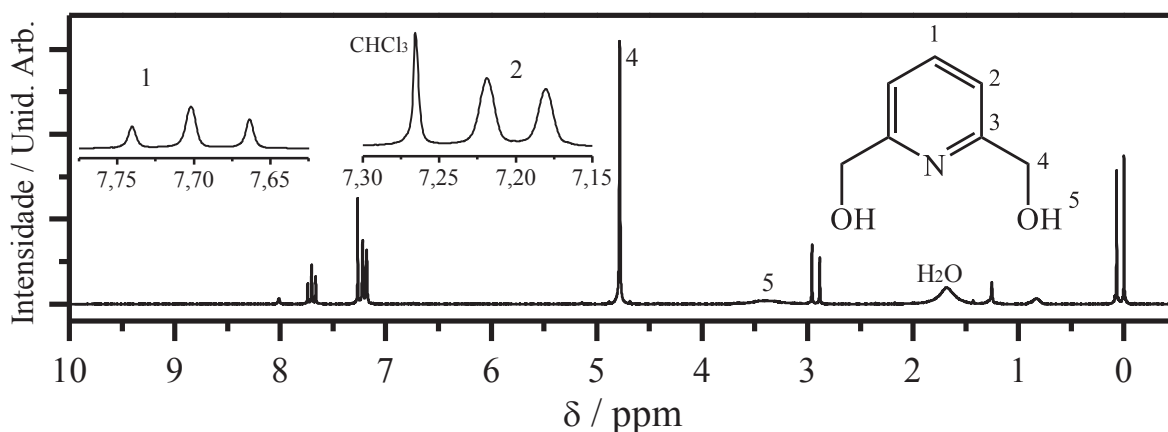


Figura A3. Espectro de ^1H -NMR para o precursor 2,6-dimetanolpiridina em CDCl_3 , utilizando TMS como referência.

F.3 Caracterização do Precursor Piridina-2,6-dicarbaldeído

A última etapa para obtenção do precursor piridina-2,6-dicarbaldeído se baseou na oxidação do 2,6-dimetanolpiridina utilizando SeO_2 . O produto desta reação foi caracterizado por NMR de ^1H em solução utilizando CDCl_3 como solvente. Em seu espectro, apresentado na **Figura A8 (a)**, são observados dois sinais, um singlete em 10,19 ppm e um conjunto de sinais centrados em 8,16 ppm, com uma proporção de área de 2:3, respectivamente. Dessa forma, o primeiro foi atribuído aos hidrogênios das posições 4, segundo esquema inserido na **Figura A8(a)**, e o conjunto aos hidrogênios das posições 1 e 2. É conhecido que os hidrogênios de estruturas aromáticas podem sofrer efeitos de segunda ordem em seu acoplamento, levando a desdobramentos não convencionais, com o aqui observado. Tendo isso em vista, ensaios de NMR de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ foram realizados como caracterização adicional, os resultados estão apresentados na **Figura A8(b)**. No espectro de ^{13}C , quatro sinais referentes a amostra são observados, em 125,35, 138,41, 153,06 e 192,38 ppm. Este último foi atribuído aos carbonos das carbonilas, posições 4, tendo em vista ser o sinal mais deslocado no espectro, fato coerente devido estes estarem ligados a oxigênio. O penúltimo sinal foi atribuído aos carbonos quaternários nas posições 3, tendo em vista a ausência deste sinal no espectro do DEPT-135. Já o segundo foi atribuído ao carbono da posição 1, sendo justificada a partir de sua intensidade ser comparativamente a metade da do sinal em 125,34 ppm.

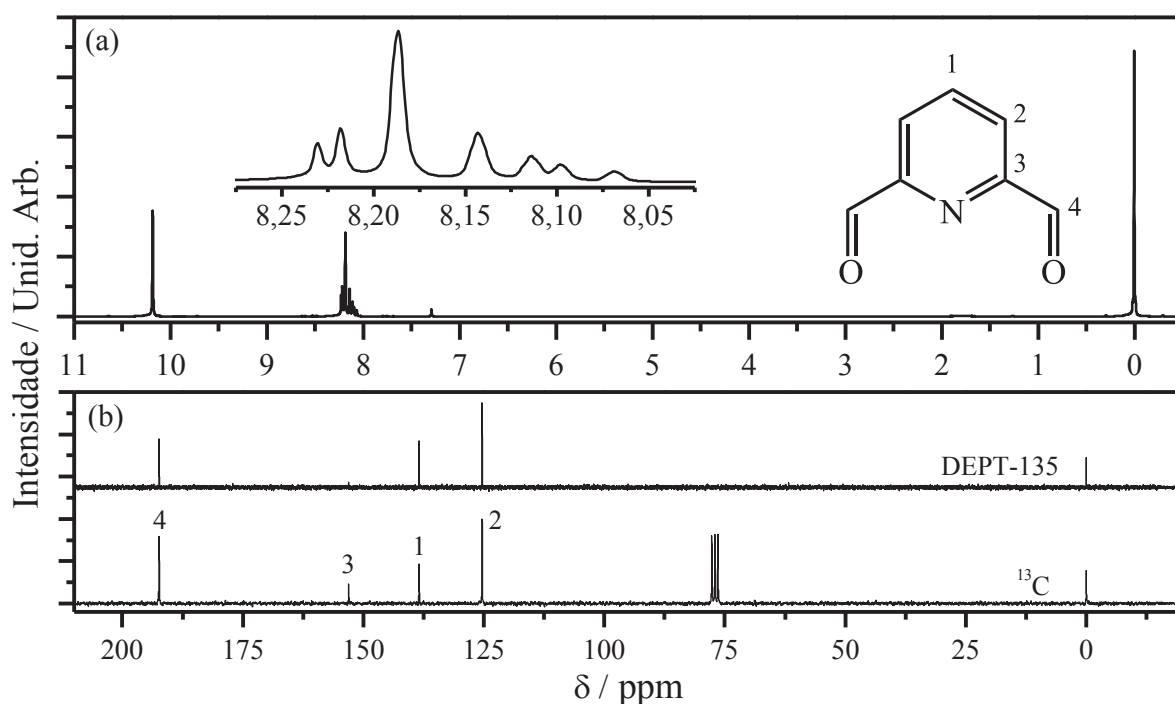


Figura A4. Espectro de 200 MHz de (a) ^1H -NMR e (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ do precursor 2,6-diformilpiridina em CDCl_3 , utilizando TMS como referência.

No geral, os resultados apresentados, corroborados por trabalhos anteriores¹⁶⁰, confirmam o sucesso da síntese do precursor piridina-2,6-dicarbaldeído.

F.4 Caracterização do Precursor *phen-5-NO₂*

No espectro de ¹H-NMR 200 MHz do precursor **phen-5-NO₂**, **Figura A9(a)**, é possível observar sete sinais, todos com áreas relativas próximas a 1, sendo que os sinais atribuídos aos hidrogênios 2 e 9, **Figura A10**, parcialmente se sobrepõem, dando a impressão de serem somente um sinal com multiplicidade igual a um triplo dubleto e área relativa de 2. Os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento estão resumidos na **Figura A10**. Os resultados estão de acordo com a estrutura esperada, tendo em vista que a simetria C₂ do precursor faz com que cada ¹H dê um sinal no espectro.

Dentre os sete hidrogênios da molécula, aquele na posição 5 não observa hidrogênios em posições próximas (abaixo de quatro ligações), dessa forma, é atribuído ao único singlete observado no espectro, em 8,68 ppm.

Para os sistemas de spin compostos pelos hidrogênios 1 a 3 e 8 a 10 são esperados padrões de acoplamento semelhantes (multiplicidade e constantes de acoplamento) entre os pares 1 e 10, 2 e 9 e 3 e 8, todos com deslocamentos químicos diferentes, uma vez que seus

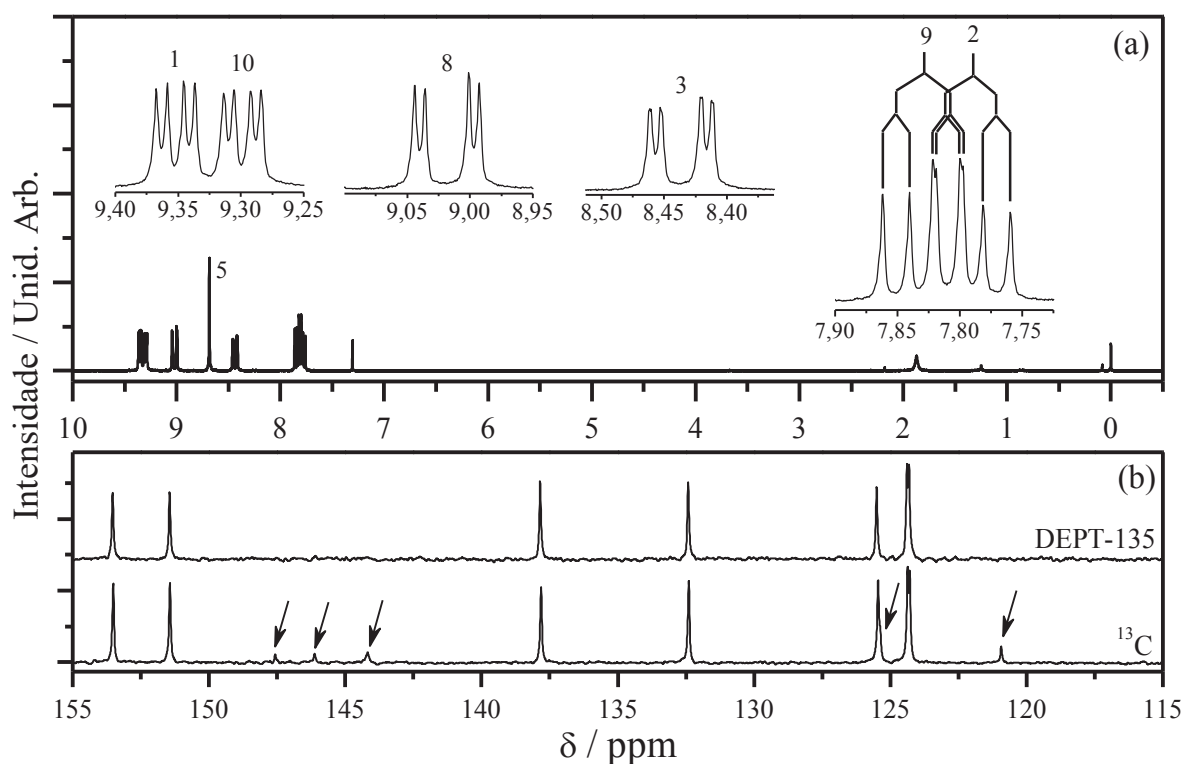
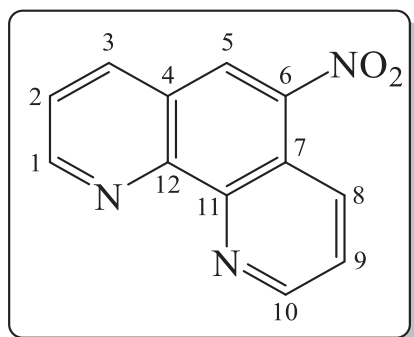


Figura A5. Espectros parciais de NMR 200 MHz de (a) ¹H e (b) ¹³C{¹H} e DEPT-135 {¹H} do precursor phen-NO₂ em CDCl₃, utilizando TMS como referência. Setas indicam a posição dos sinais de menos intensidade.



Hidrogênio	δ / ppm (multiplicidade)	Constante de acoplamento J_n / Hz
1	9,35 (dd)	$J_3 = 4,4$ $J_5 = 1,8$
2	7,79 (dd)	$J_2 = 8,1$ $J_3 = 4,4$
3	8,43 (dd)	$J_2 = 8,1$ $J_5 = 1,8$
5	8,68 (s)	-
8	9,01 (dd)	$J_1 = 8,6$ $J_6 = 1,6$
9	7,83 (dd)	$J_1 = 8,6$ $J_4 = 4,3$
10	9,30 (dd)	$J_4 = 4,3$ $J_6 = 1,6$

Figura A6. (esquerda) Estrutura do precursor phen-NO₂ e (direita) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento.

ambientes químicos não são equivalentes. Posto isso, os sinais em 7,79 e 7,83 ppm se apresentam na forma de duplos dubletos com constantes de acoplamento de 8,1 e 4,4 Hz e 8,6 e 4,3 Hz, respectivamente. Atribui-se estes sinais aos hidrogênios 2 e 9, uma vez que estes apresentariam as duas maiores constantes de acoplamento dentro de seus respectivos sistemas de spin visto suas posições intermediárias nos anéis piridínicos da molécula. Entretanto, não é possível fazer uma atribuição exata de qual hidrogênio dá origem aos sinais reportados. Para tal, ensaios adicionais em 2D se fazem necessários. Porém, visto o caráter mais eletronegativo do nitrogênio do grupamento nitro, espera-se que os hidrogênios mais próximos a este sintam um menor efeito de blindagem eletrônica, deslocando seus sinais para maiores valores de deslocamento químico, sendo assim o sinal em 7,79 ppm é tentativamente atribuído ao hidrogênio 2. Assim, por exclusão, o sinal em 7,83 ppm refere-se ao hidrogênio 9.

Uma vez determinadas as constantes de acoplamento para o hidrogênio 2, levando em consideração o princípio da reciprocidade, é possível atribuir, respectivamente, os sinais em 9,35 e 8,43 ppm aos hidrogênios 1 e 3 da molécula, sendo que estes apresentam uma de suas constantes de acoplamento igual a uma das observadas para o hidrogênio 2. Utilizando a mesma lógica, atribui-se os sinais em 9,30 e 9,01 aos hidrogênios 10 e 8, respectivamente.

No espectro de NMR de ¹³C{¹H}, **Figura A9(b)**, são observados doze sinais, 153,51, 151,43, 147,57, 146,12, 144,18, 137,81, 132,40, 125,45, 125,37, 124,36, 124,29 e 120,93. Para o espectro de DEPT-135{¹H}, cinco dos doze sinais não estão presentes, os quais estão

relacionados com os carbonos quaternários 4, 6, 7, 11 e 12 da estrutura do phen-5-NO₂. Ambos os resultados estão de acordo com a estrutura esperada do precursor, dando suporte ao sucesso da síntese.

Dessa maneira, levando em consideração os resultados apresentados, juntamente com dados anteriormente publicados, é possível confirmar a obtenção do precursor desejado.

F.5 Caracterização do Precursor *phen-5-NH₂*

No espectro de ¹H-NMR do precursor **phen-5-NH₂**, **Figura A11(a)**, é possível observar sete sinais bem definidos, sem sobreposições, com áreas relativas próximas a 1, e um sinal alargado com área relativa igual 1,7. Os resultados estão de acordo com a estrutura esperada, onde, igualmente ao precursor **phen-5-NO₂**, a simetria C₁ da molécula faz com que não haja equivalências entre os ¹H do composto, exceto entre aqueles da função amina.

A estrutura desse precursor é formada por dois sistemas de spins muito semelhantes, compostos pelos hidrogênios 1–3 e 8–10, de forma que é esperado que os padrões de desdobramento para esses hidrogênios sejam muito semelhantes. De fato, isso é observado para os pares de sinais 9,19 e 8,94, 7,64 e 7,50 e 8,27 e 7,98. As constantes de acoplamento destes sinais estão apresentadas na **Figura A12**. Sendo assim, atribuições inequívocas não podem ser

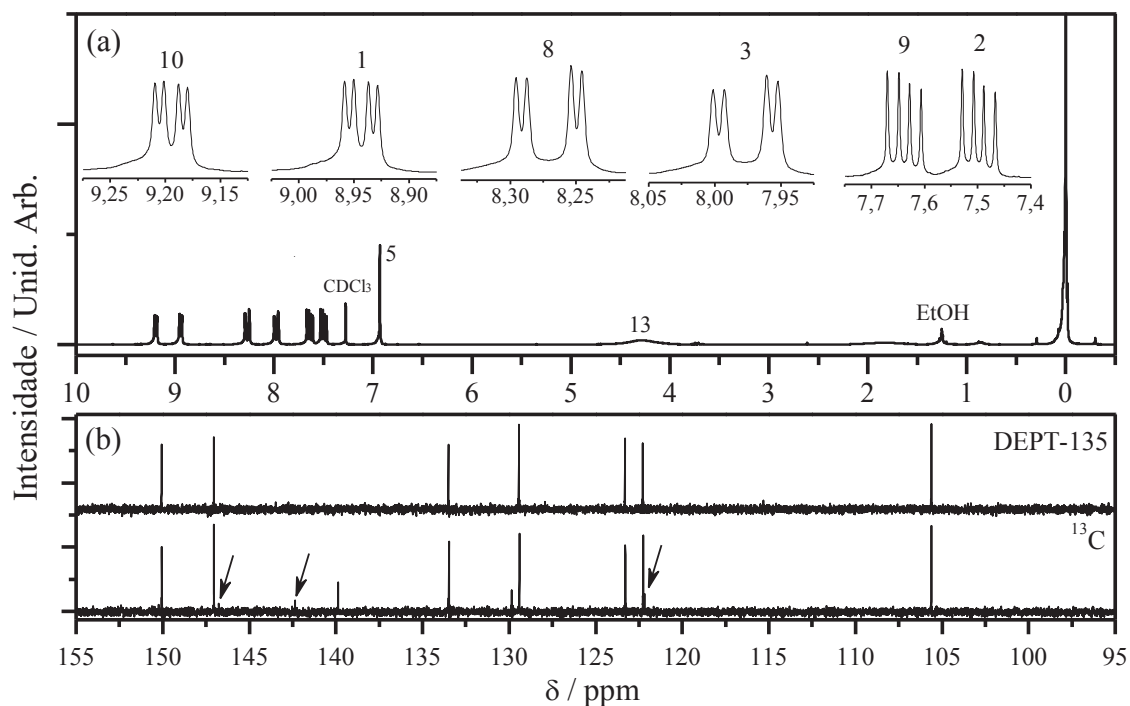
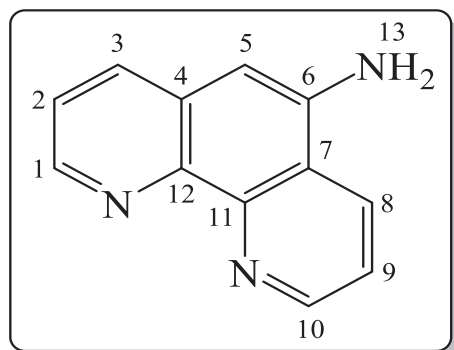


Figura A7. Espectros parciais de NMR 200 MHz de (a) ¹H e (b) ¹³C{¹H} e DEPT-135{¹H} do precursor phen- NH₂ em CDCl₃, utilizando TMS como referência.



Hidrogênio	δ / ppm (multiplicidade)	Constante de acoplamento J_n / Hz
1	8,94(dd)	4,3 1,7
2	7,50(dd)	8,1 4,3
3	7,98(dd)	8,1 1,7
5	6,98(s)	-
8	8,27(dd)	8,4 1,7
9	7,64(dd)	8,4 4,3
10	9,19(dd)	4,3 1,7
13	4,29(s)	-

Figura A8. (esquerda) Estrutura do precursor e ligante **phen-5-NH₂** e (direita) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento.

realizadas somente com os dados obtidos através das técnicas utilizadas (exceto para o hidrogênio na posição 5, o qual não observa outros hidrogênios em posições próximas, sendo atribuído, então, ao singlete observado no espectro em 6,98 ppm) e as feitas aqui são de caráter tentativa, baseando-se nos valores de deslocamento químico e argumentos de proximidade com o grupamento amina.

Sendo assim, os resultados apresentados nesta seção, aliados a publicações prévias na literatura¹⁸⁰⁻¹⁸², é possível afirmar que a o precursor desejado foi sintetizado com sucesso.

F.6 Caracterização do Precursor **L¹**

Apesar do aumento da complexidade do composto, no espectro de ¹H-RMN para o ligante **L¹**, é possível distinguir com clareza os sinais relativos a todos os hidrogênios, **Figura A13(a)**. Tendo em vista a simetria C_{2v} para a molécula, os hidrogênios equivalentes estão relacionados de acordo com a atribuição indicada na **Figura A14**. Dessa forma, espera-se que todos os sinais possuam área relativa de 2, exceto para o hidrogênio da posição 1, o qual possui área relativa igual a 1. Experimentalmente essa relação foi confirmada.

Os sinais relacionados aos hidrogênios das posições 1 e 2 podem ser atribuídos de maneira inequívoca, sendo possível distingui-los dentre os demais devido a suas multiplicidades, tripleto e dubleto, respectivamente, e constante de acoplamento. Quanto aos

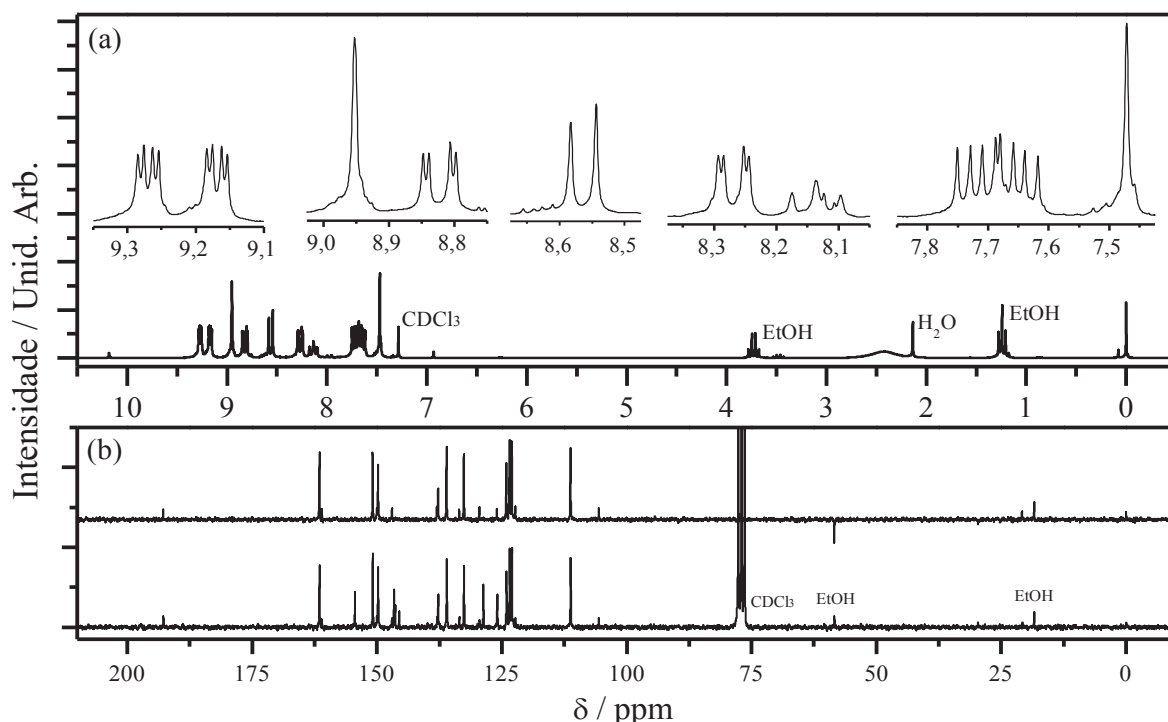


Figura A9. Espectro de NMR 200 MHz de (a) ¹H e (b) ¹³C{¹H} e DEPT-135{¹H} do ligante **L**¹ em CDCl₃.

hidrogênios nas posições 4 e 6, que geram singletos com área relativa de 2, atribui-se ao hidrogênio da posição 4 o sinal em maior deslocamento químico, visto que este hidrogênio se encontra mais próximo do átomo de nitrogênio da função imina que faz a ligação da fenantrolina à piridina, logo espera-se uma menor blindagem eletrônica quando comparado ao hidrogênio 6.

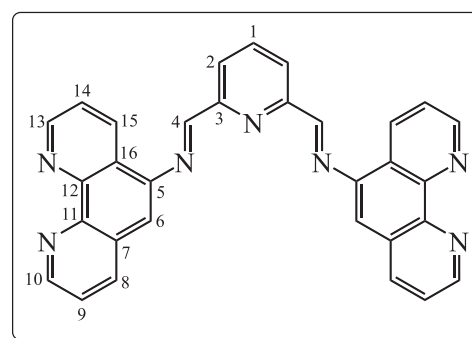
Para os grupos de hidrogênios 8–10 e 13–15 não é possível atribuir, inequivocamente, quais sinais estes dão origem no espectro, uma vez que seus padrões de desdobramento são muito semelhantes. Tentativamente uma atribuição foi feita, assumindo que a presença da função imínica ligada diretamente a fenantrolina cause um efeito semelhante ao grupamento amina, injetando densidade eletrônica no sistema aromático, levando a um menor deslocamento para hidrogênio mais próximos a esta função.

No espectro de ¹³C-NMR, são observados dezesseis sinais: 162,30, 154,50, 150,90, 149,86, 146,05, 145,26, 139,01, 136,98, 132,78, 129,07, 125,97, 124,64, 124,05, 123,78, 112,40 e 102,04 ppm, resultado concordante com o esperado, visto a simetria da molécula. Tentativas de atribuição dos sinais não foram feitas visto a complexidade do sistema em questão. Para uma satisfatória atribuição, ensaios com técnicas utilizando 2D devem ser conduzidas.

Outros sinais de pequena intensidade são atribuídos à **phen-5-NH₂**, 2,6-diformilpiridina e fenantrolina, subprodutos das etapas sintéticas anteriores. Apesar disso, novamente, estes contaminantes não impediram o sucesso das sínteses subsequentes.

Ademais, cálculos dos orbitais moleculares (MO, do inglês *molecular orbital*) foram realizados afim de entender melhor a estruturação dos orbitais deste ligante. Na **Figura A16** é possível visualizar um diagrama de energias relativas dos orbitais de fronteira para o ligante L¹, juntamente imagens mostrando a superfície de contorno destes orbitais moleculares. Observa-se, para o MO HOMO-2, uma contribuição quase exclusiva dos orbitais das fenantrolinas para a sua construção, deslocalizado sobre os anéis aromáticos destas. Para o MO HOMO-2, já é possível observar uma pequena contribuição dos orbitais referentes aos nitrogênios 12 e 35 e carbonos 10 e 11, entre tanto, ainda é observado um sistema aromático deslocalizado sobre as fenantrolinas. No caso do HOMO, constata-se uma contribuição de orbitais localizados sobre o anel piridínico central, assim como dos nitrogênios 12 e 35 e carbonos 10 e 11, para a construção do MO.

Para o orbital LUMO existe uma grande contribuição dos orbitais do anel piridínico central e dos nitrogênios 12 e 35 e carbonos 10 e 11, ao contrário do que foi observado para o ligante L². Para o LUMO+1, além das contribuições do anel central, existe uma pequena contribuição das fenantrolinas para a construção deste. Ambos os orbitais apresentam um deslocalização sobre o anel piridínico. Esse dado pode ser um forte indicativo do motivo da clivagem das ligações imínicas do ligante L¹, frente a reações de complexação através das fenantrolinas laterais.



¹ H	δ / ppm (multiplicidade)	J / Hz
1	8,30(t)	7,7
2	8,61(d)	7,7
4	8,99(s)	-
6	7,89(s)	-
8	8,27(dd)	4,2 1,7
9	7,87(dd)	8,3 4,2
10	9,19(dd)	8,3 1,7
13	9,07(dd)	4,3 1,6
14	7,79(dd)	8,1 4,3
15	8,52(dd)	8,1 1,6

Figura A10. (Acima) Estrutura do ligante L¹ e (abaixo) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento.

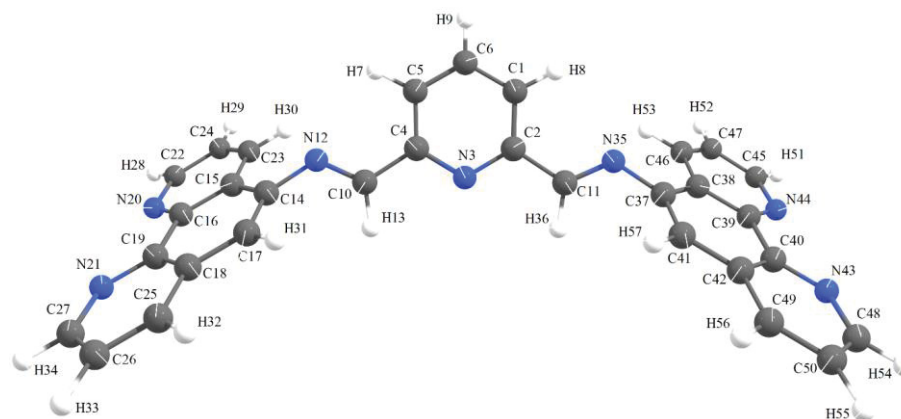


Figura A11. Geometria otimizada para o ligante L^1 calculada a partir do software ORCA.

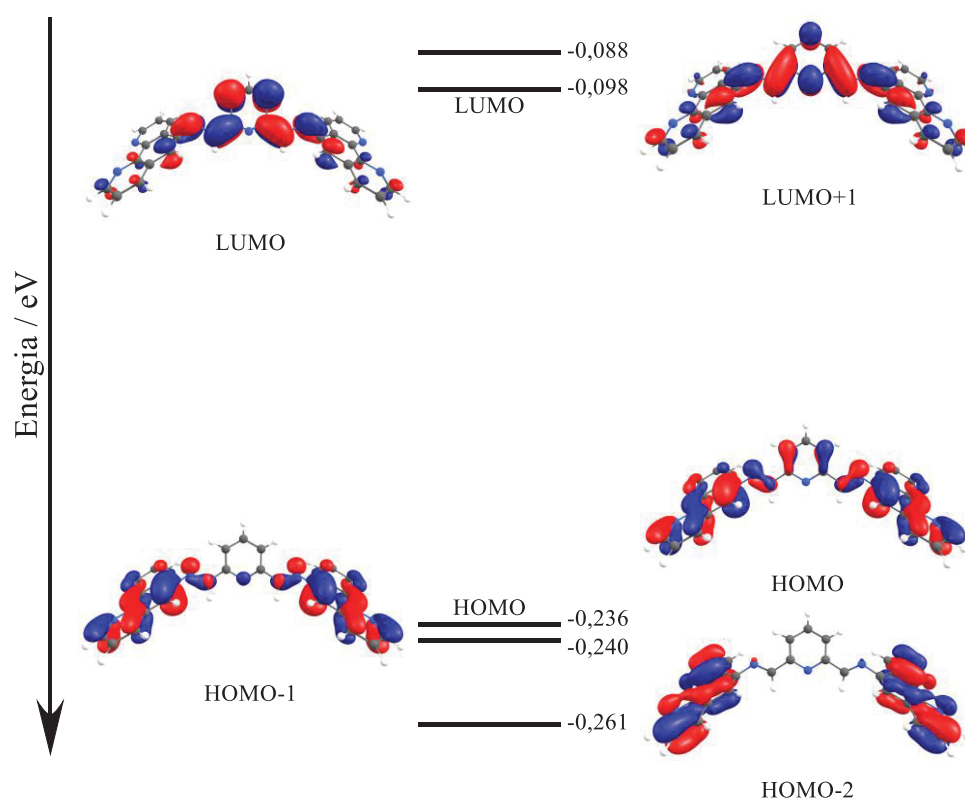


Figura A12. Diagrama de MOs para o ligante L^1 mostrando os orbitais de fronteira.

No espectro vibracional do ligante L^1 , **Figura A17**, pode ser observado na região de 3800 a 2700 cm^{-1} uma banda bastante alargada atribuída à sobreposição de vários modos de estiramentos $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de água e/ou EtOH adsorvidos no produto, uma vez que estes solventes foram também detectados nos espectros de $^1\text{H-NMR}$. Adicionalmente, quatro bandas estão presentes na região de 1700 a 1520 cm^{-1} , atribuídas a modos vibracionais compostas por estiramentos $\nu(\text{C=N})$ das funções iminas presentes na piridina, nas fenantrolinas e naquelas que fazem a ligação entre essas. Regiões de menores energias estão associadas a

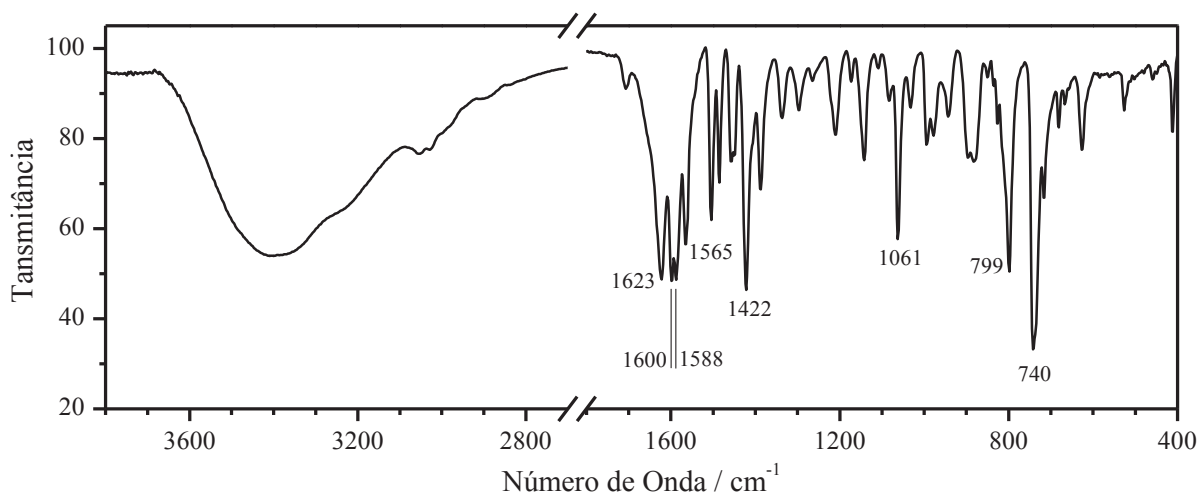


Figura A13. Espectro FTIR do ligante **L**¹ em pastilha de KBr.

modos vibracionais de esqueleto carbônico. Dessa forma, bandas entre 1400 até 200 cm^{-1} estão relacionadas principalmente a modos vibracionais do sistema aromático da fenantrolina¹⁶². Ressalta-se também a banda em 740 cm^{-1} , a qual é atribuída ao modo vibracional de deformação angular fora do plano dos anéis das fenantrolinas¹⁶², que também é observada no espectro para o ligante saturado **L**².

Com os resultados apresentados é possível afirmar o sucesso de síntese do ligante **L**¹.

F.7 Caracterização do Complexo Precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$

Como discutido anteriormente, complexos de rutênio são compostos de interesse na construção de dispositivos fluorescentes devido suas propriedades espectroscópicas favoráveis para sua utilização como antenas, como alta absortividade molar na região do UV-Vis, estabilidade, de fácil síntese. Dessa maneira, primeiramente a síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, o qual será utilizado em diversas outras reações, foi realizada.

O produto da síntese do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ foi analisado por NMR de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e seus espectros estão apresentados na **Figura A18**. No espectro de ^1H são observados oito sinais, coerente com a simetria C_2 do complexo, onde não existe equivalência entre os oito hidrogênios em uma unidade da **bpy**, mas uma equivalência aos pares entre as duas unidades de **bpy** do complexo, como mostra a estrutura inserida na **Figura A19**. Apenas com os espectros 1D de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ não é possível fazer uma atribuição inequívoca aos sinais dos hidrogênios e carbonos do complexo. Tendo em vista a semelhança estrutural entre os dois anéis piridínicos dos ligantes, não é esperada diferenças muito significativas entre os padrões de acoplamento

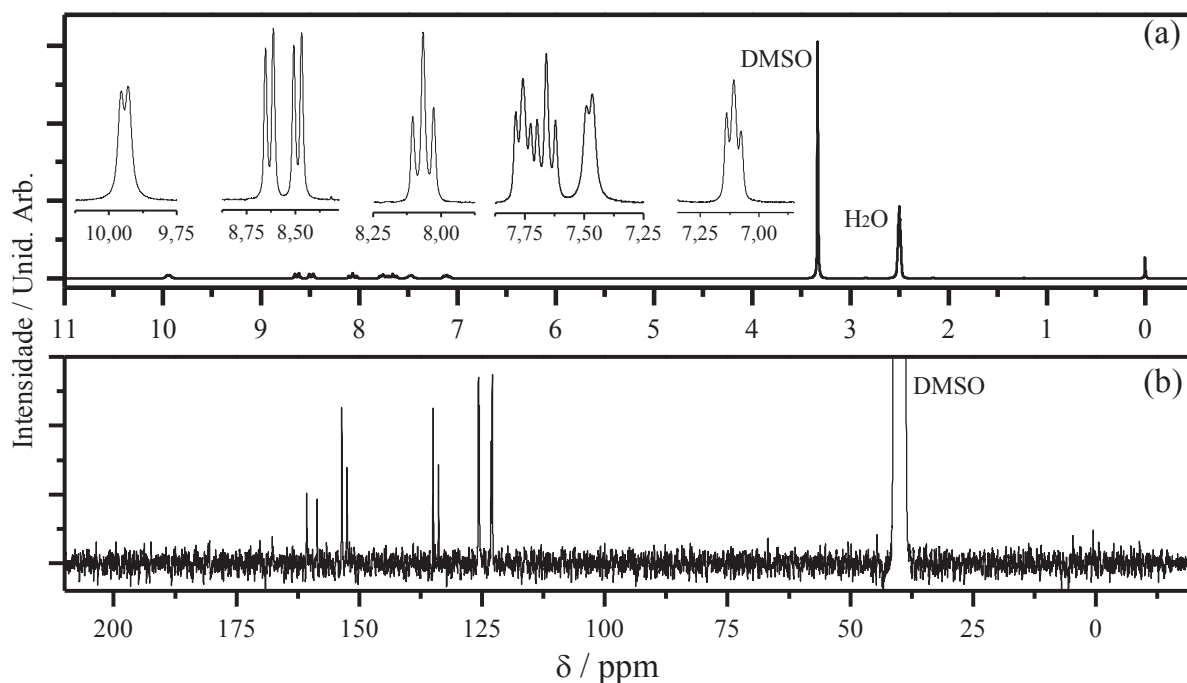
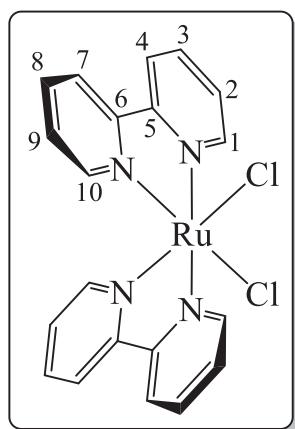


Figura A14. Espectros de NMR 200 MHz de (a) ^1H e (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ em DMSO-d_6 , utilizando TMS como referência.



	$\delta(^1\text{H})$ / ppm (multiplicidade)	J_n / Hz	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm
1	7,94(d)	4,94	135,0
2	7,66(t)	7,73	133,9
3	7,11(t)	6,16	123,2
4	8,49(d)	8,03	122,9
5	-	-	158,6
6	-	-	160,7
7	8,63(d)	8,06	125,7
8	7,76(t)	6,29	125,6
9	8,07(t)	7,74	152,5
10	9,94(d)	4,98	153,6

Figura A15. (esquerda) Estrutura do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ e (direita) tabela com os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento.

e suas constantes desses dois sistemas de spins. Dessa forma, o deslocamento químico é a única ferramenta que pode ser utilizada para que seja realizada a diferenciação entre os hidrogênios

de cada sistema de spins. Entretanto, um fato curioso foi observado no espectro de ^1H . Os sinais em 7,94, 8,49, 8,63 e 9,94 ppm apresentam-se na forma de dubletos, com constantes de acoplamento de 4,94, 8,03, 8,06 e 4,98 Hz, respectivamente. Se observarmos os outros sinais, todos na forma de tripleto, nenhum deles possui um desdobramento que contenha alguma dessas constantes. Ou seja, o sistema não segue a regra da reciprocidade do acoplamento, possuindo desdobramentos de segunda ordem. Nesse cenário, ensaios com técnicas 2D são necessárias para um melhor entendimento do sistema. Dessa maneira, os dados apresentados na tabela inserida na **Figura A19** são de caráter tentativa, levando em consideração que os hidrogênios 1, 4, 7 e 10 devem estar relacionados aos sinais na forma de dubleto, visto sua posição no anel, com apenas um hidrogênio próximo. Logo, os demais hidrogênios devem estar relacionados com os sinais na forma de tripleto. Essas atribuições foram baseadas na proximidade destes hidrogênios com o heteroátomo do anel e os íons cloretos.

No espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ são observados dez sinais, estando de acordo com o que era esperado para os dez pares de carbonos não equivalentes na estrutura do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$. Novamente, não é possível fazer uma atribuição inequívoca com relação a esses sinais. Dessa forma, os dados apresentados na tabela inserida na **Figura A19** possuem um caráter tentativa, baseando-se em argumentos de proximidade ao heteroátomo de nitrogênio dos anéis piridínicos e dos íons cloretos que fecham a esfera de coordenação do complexo.

Após a discussão dos resultados e, juntamente com a comparação destes com publicações anteriores¹⁸³, é possível concluir que a síntese do complexo precursor foi realizada com sucesso.

F.8 Caracterização do Complexo 8

Inicialmente, planejou-se a utilização do complexo **8** como precursor na reação de condensação de Schiff com 2,6-diformilpiridina ou 2,6-diformil-4-metilfenol. Entretanto, ensaios realizados mostraram que este complexo não reage através da condensação de Schiff para formar ligações imínicas. Apesar disso, a caracterização deste precursor é de suma importância para servir de auxílio no entendimento de sistemas mais complexos que serão discutidos futuramente.

Adicionalmente, este complexo de Ru^{II} foi analisado por ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ -NMR, **Figura A20**. No espectro de ^1H , **Figura A20(a)**, é possível observar um conjunto de bandas na região característica de estruturas aromáticas. Tentativas de obtenção das constantes de acoplamento foram realizadas, entretanto sem sucesso devido a sobreposição entre os sinais. A análise da integração dos sinais revela que a soma das áreas dos sinais resulta

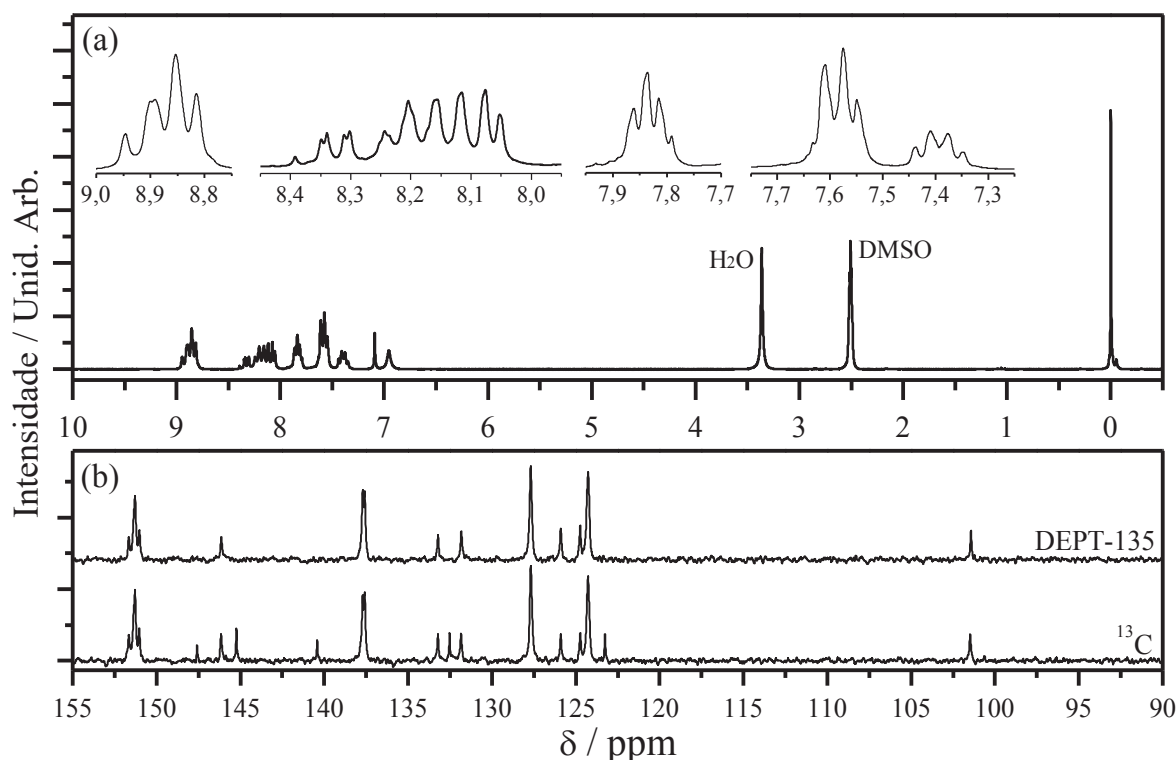


Figura A16. Espectros de NMR 200 MHz de (a) ^1H , (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT-135 $\{^1\text{H}\}$ do complexo **8** em DMSO- d_6 , utilizando TMS como referência.

em um valor próximo a 23, coerente com o número de hidrogênios no composto, subtraídos os hidrogênios da função amina, os quais não são observados no espectro. Já no espectro de ^{13}C foram evidenciados um total de vinte e dois sinais. Este resultado é concordante com o número de sinais esperados no espectro do composto caso as unidades de **bpy** sejam tratadas equivalentes. Para o espectro de DEPT-135, foram observados quinze sinais. Observando a estrutura do composto **8**, e, novamente, se levarmos em consideração a equivalência entre as **bpys**, constata-se que são sete o número de carbonos quaternários em posições com ambiente químicos diferentes. Dessa forma, espera-se que sejam observados quinze sinais no experimento de DEPT-135, concordando com o resultado experimental obtido, como pode ser observado na **Figura A20(b)**.

O espectro UV-Vis do complexo **8** está apresentado na **Figura A21(a)**. É possível observar cinco bandas na região do UV (211, 244, 258, 273 e 286 nm) e quatro no visível (345, 381, 420 e 457 nm). O primeiro conjunto diz respeito a transições internas do ligante. O segundo é caracterizado tipo MLCT $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ e $\pi^*(\text{phen-5-NH}_2)$.¹⁶³

Ensaio eletroquímicos do complexo **8** foram realizados e estão apresentados na **Figura A21(b)**. Nesta é possível observar que o composto **8** possui processos de oxirredução

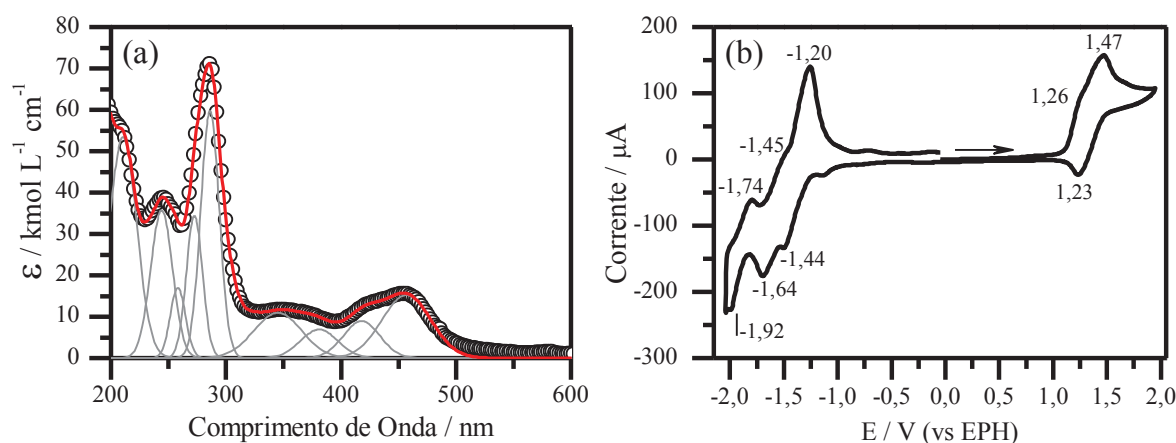


Figura A17. (a)(○)Espectro UV-Vis do complexo **8** em ACN. (—) Gaussianas ajustadas. (—) Soma das curvas. (b) Voltametria cíclica em solução de ACN do complexo **8**, utilizando TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito suporte e velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

nos intervalos de $-1,00$ a $-1,80$ V e $1,50$ a $1,90$ V, muito semelhante ao que foi observado para o complexo **9**. Dessa maneira, semelhantemente atribui-se a onda com pico anódico em $1,41$ V ao a oxidação quimicamente irreversível do ligante **phen-5-NH₂**. Os vários pares redox observados na região catódica do gráfico são atribuídos ao reações reversíveis de redução das unidades de **bpy** do complexo.

Na **Error! Reference source not found.** é apresentado os espectros vibracionais FTIR e Raman para o **complexo 8**. É possível que as bandas em 1604 , 1596 , 1315 , 1270 , 764 , 734 , 662 e 649 cm⁻¹ estão presentes em ambos os espectros. No FTIR é possível observar um conjunto de bandas de maior intensidade entre 1400 e 1700 cm⁻¹, sendo novamente atribuídas

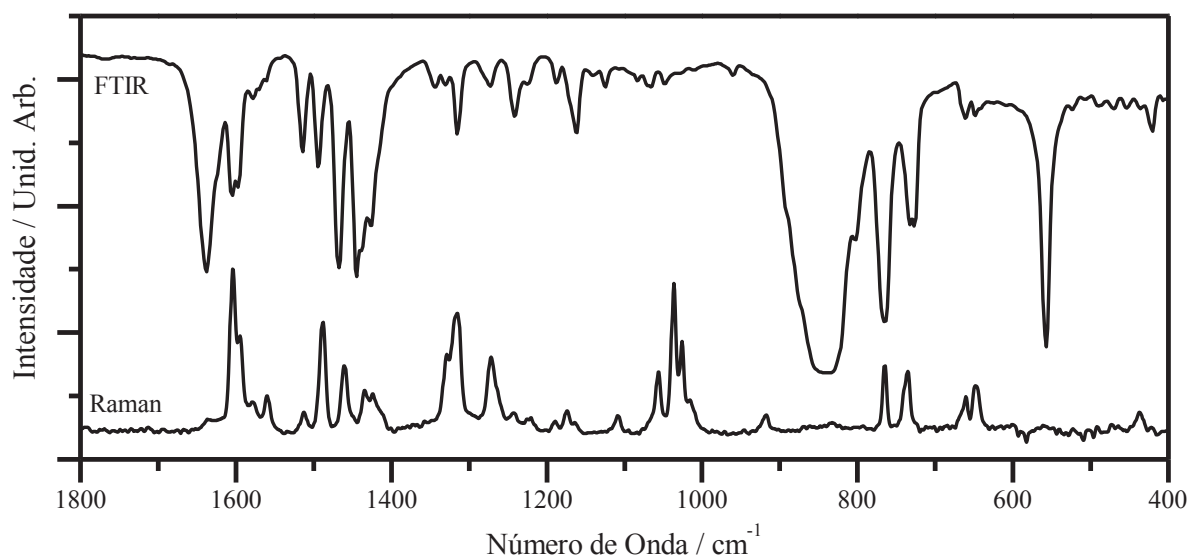


Figura A18. Espectros vibracionais de FTIR em pastilha de KBr e Raman (1064 nm) para o complexo **8**.

as bandas entre 1650 e 1580 cm^{-1} aos modos normais que possuem contribuição do estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ dos anéis piridínicos das unidades de **bpy** e das piridinas presentes no ligante **L**².^{170,171} Igualmente ao complexo **9**, bandas na região de 1500 a 1000 cm^{-1} são atribuídas aos modos normais de estiramento e deformação angular do esqueleto carbônico das estruturas aromáticas dos ligantes^{162,172,173}. As bandas 842 e 558 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos modos de estiramento assimétrico (F_{1u}) e de deformação angular (F_{1u}) do contraíon $(\text{PF}_6)^-$.¹⁷⁴

Sendo assim, a luz dos resultados apresentados, juntamente com a comparação destes com publicações anteriores, conclui-se que o complexo **8** foi sintetizado com sucesso.

F.9 Reação entre **L**¹ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$

Inicialmente, um dos objetivos do trabalho era a obtenção do complexo de estrutura $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-L}^1)](\text{PF}_6)_4$. As primeiras tentativas consistiram na reação entre o complexo **8** e 2,6-diformilpiridina. Nesses testes, não foram observadas alterações visuais no meio reacional que indicassem que a condensação entre as duas espécies tinha ocorrido. De fato, análises posteriores mostraram que não havia ocorrido reação nas condições sintéticas utilizadas. Dessa forma, tentou-se a síntese do complexo $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-L}^1)](\text{PF}_6)_4$ através da reação de **L**¹ com $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$. Entretanto, em análises de ¹H-NMR observou-se que o comportamento do produto isolado desta última reação era idêntico ao observado para o complexo **8**, **Figura A23**. Comparação entre os espectros de ¹H-NMR do complexo **8** e do produto isolado da reação entre **L**¹ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, ambos em DMSO-d₆.

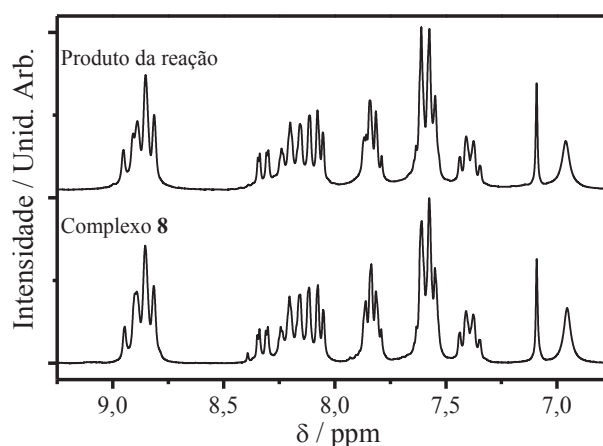


Figura A19. Comparação entre os espectros de ¹H-NMR do complexo **8** e do produto isolado da reação entre **L**¹ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, ambos em DMSO-d₆.

Dessa forma, constatou-se que a coordenação do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ nas fenantrolinas do ligante **L**¹ promovem a clivagem das ligações imínicas, resultando no complexo mononuclear discutido em capítulos anteriores.

F.10 Determinação do ϵ para o Complexo 9

O coeficiente de absorvidade molar, ϵ , para as quatro bandas observadas no espectro UV-Vis do complexo **9** foram obtidas através da regressão linear dos valores de absorbância versus a concentração. As curvas estão apresentadas na **Figura A24**, juntamente com os valores obtidos a partir das regressões lineares.

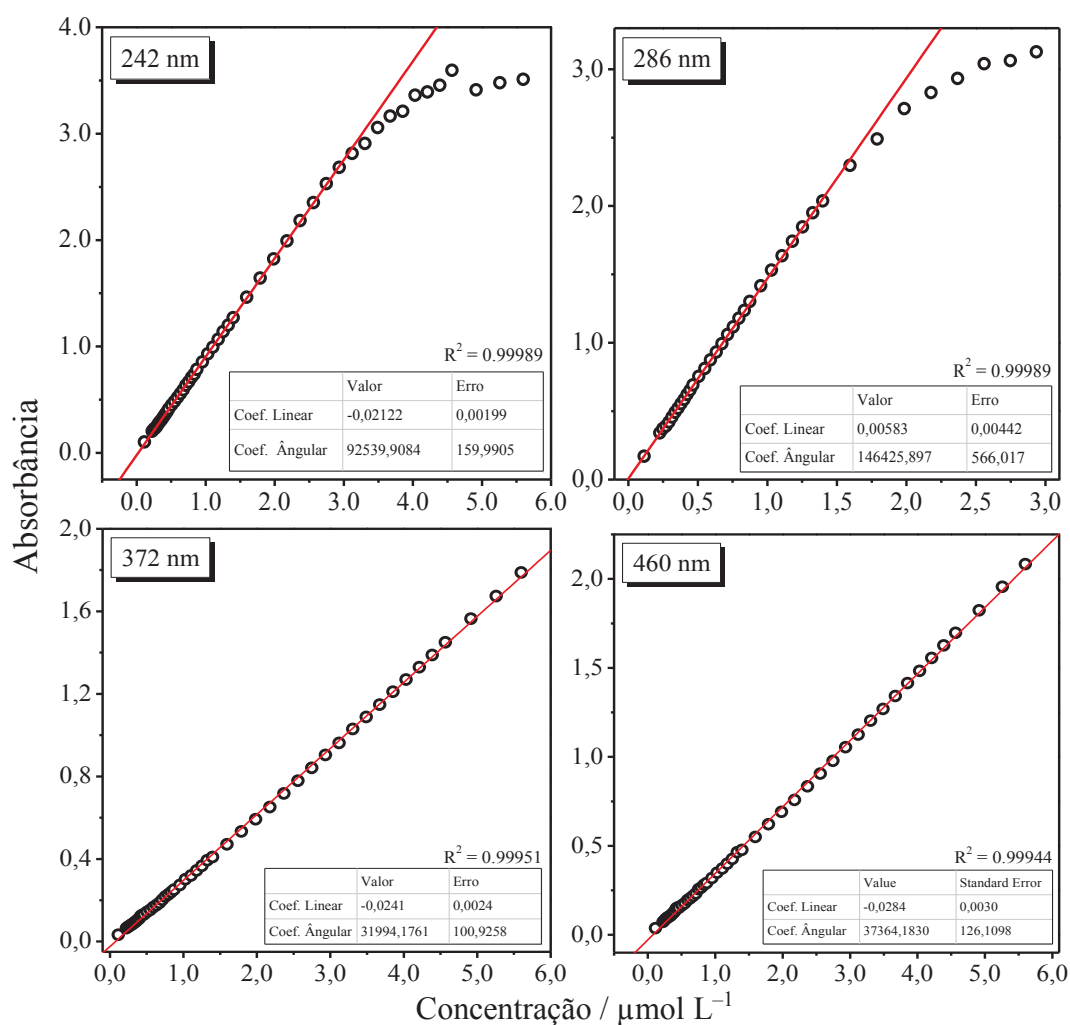


Figura A24. Gráficos de absorbância versus concentração para os comprimentos de onda de 242, 286, 372 e 460 nm para o complexo **9**.

F.11 Eletroquímicas Adicionais para o Capítulo 3

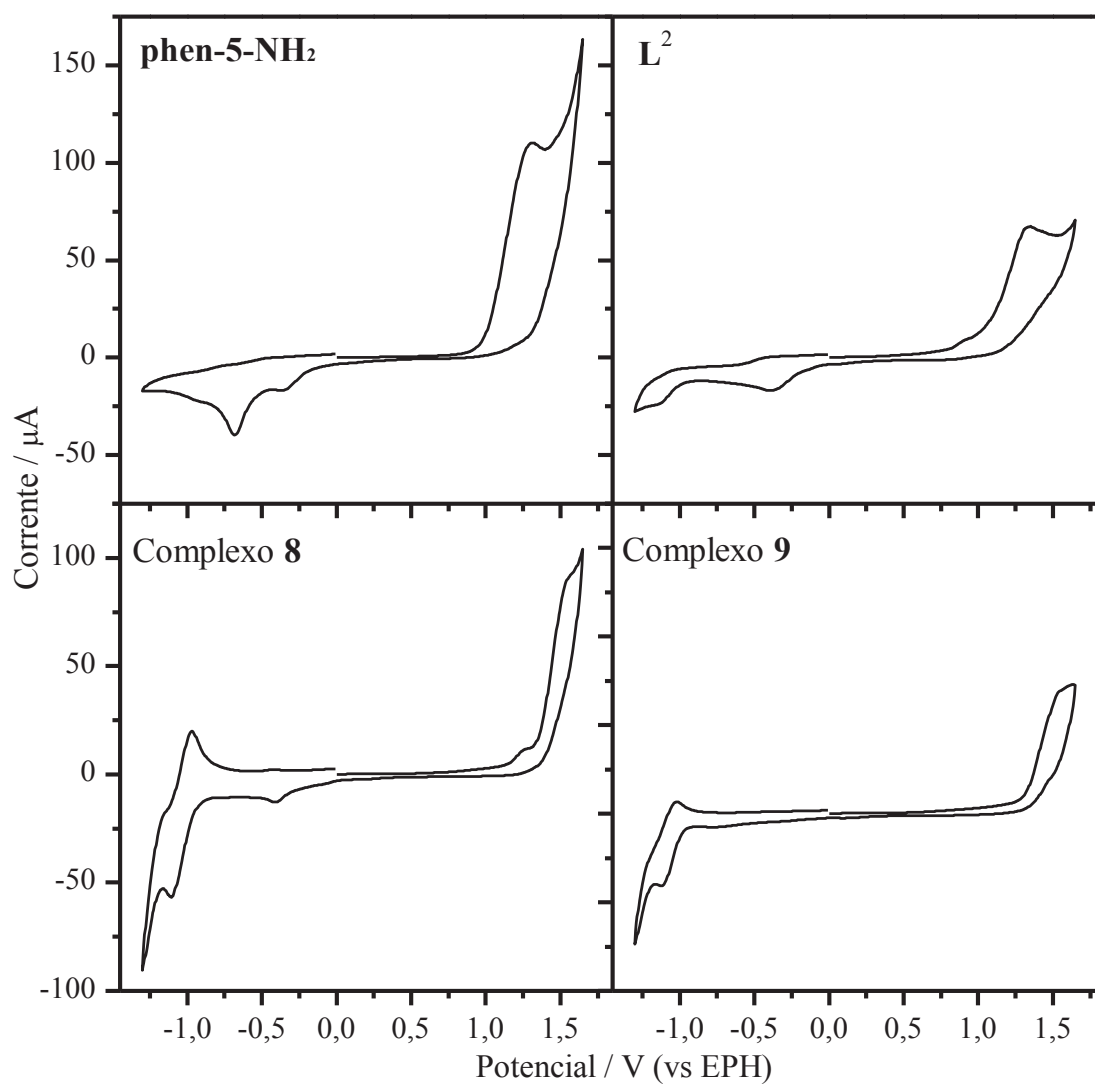


Figura A20. VC dos ligantes **phen-5-NH₂** e **L²** e dos complexos **8** e **9**, todas em DMF anidro, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , utilizando como eletrólito suporte TBAPF₆ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contra eletrodo de platina e referência de Ag/AgCl/KCl $3,5 \text{ mol L}^{-1}$.

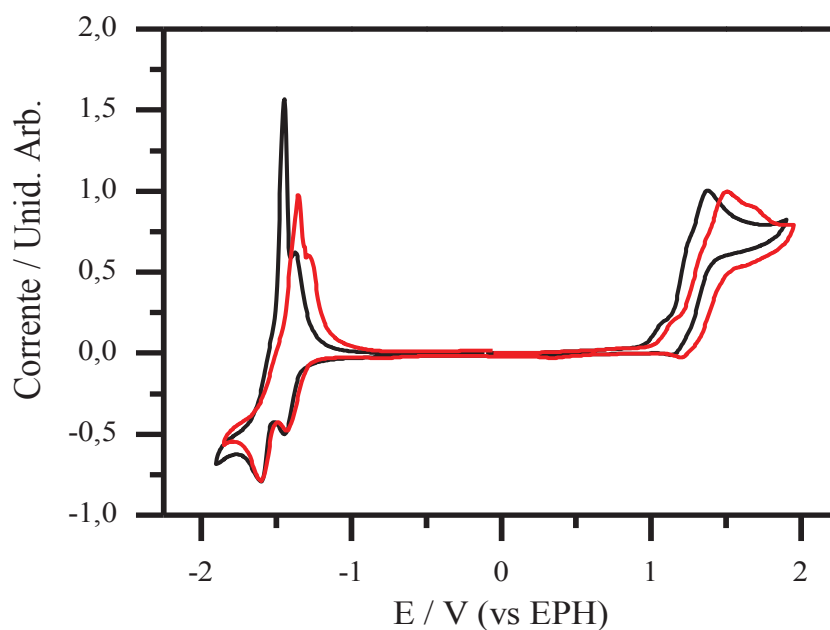


Figura A26. Voltametria cíclica do complexo **9** utilizando (—) Pt e (—) carbono vítreo como eletrodo de trabalho. Experimentos feitos em acetonitrila, utilizando eletrodos de Pt como contra-eletrodo e Ag/AgCl/KCl 3,5 mol L⁻¹ de referência e TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹.

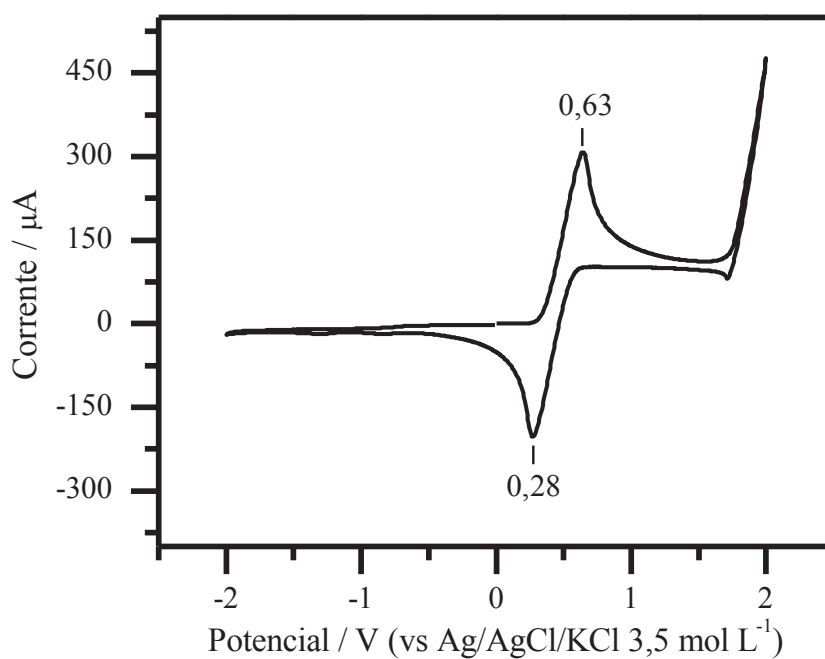


Figura A27. Voltametria cíclica do ferroceno utilizado para ajustar os potenciais nos ensaios eletroquímicos aos valores de EPH. Experimento feito em acetonitrila, utilizando eletrodos de Pt como contra-eletrodo e Ag/AgCl/KCl 3,5 mol L⁻¹ de referência e TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito suporte. Velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹.

F.12 Espectroeletróquímica do Complexo **9**

A **Figura A28** traz os resultados obtidos dos ensaios de espectroeletróquímica para o complexo **9**. Através deste experimento foi possível verificar que as bandas 419 e 461 nm não sofrem muita alteração com a aplicação de potenciais na faixa de potencial trabalhada.

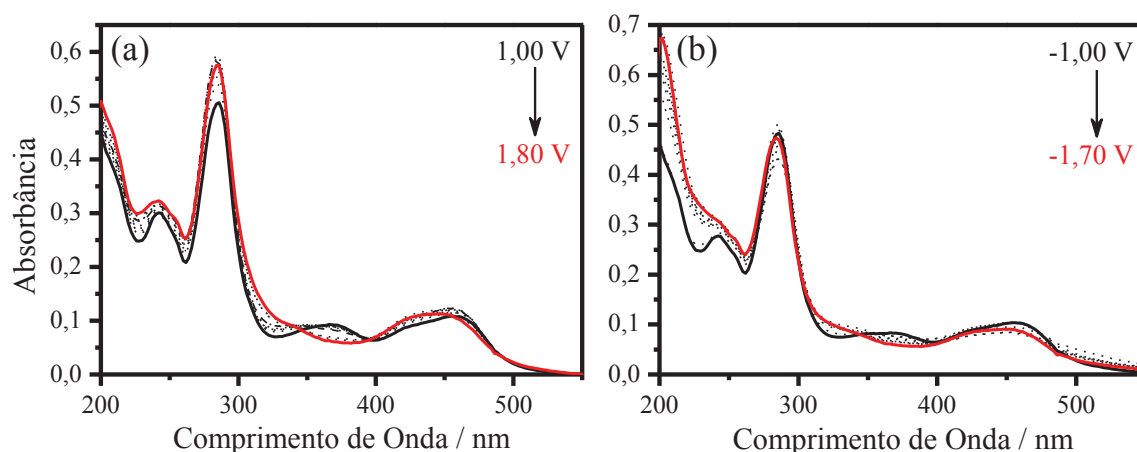


Figura A28. Ensaio de espectroeletróquímica para o complexo **9** variando o potencial aplicado de (a) 1,00 a 1,80 V e (b) de -1,00 a -1,70 V. Experimento realizado em solução de ACN, utilizando TBAPF6 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, eletrodo de Pt como contra-eletrodo e Ag/AgCl/KCl 3,5 mol L⁻¹ como referência. Utilizou-se um degrau de 0,10 V entre cada medida espectral.

F.13 Informações Adicionais do Ligante **bpy**

A **Figura A29** traz o espectro vibracional FTIR do ligante **bpy** em pastilha de **KBr**. Nele são possíveis ver duas bandas na região próxima a 1600 cm⁻¹ relacionadas a modos normais de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$, juntamente com um conjunto de outras bandas relacionadas a modos de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ e deformação angular $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ dos sistemas aromáticos.

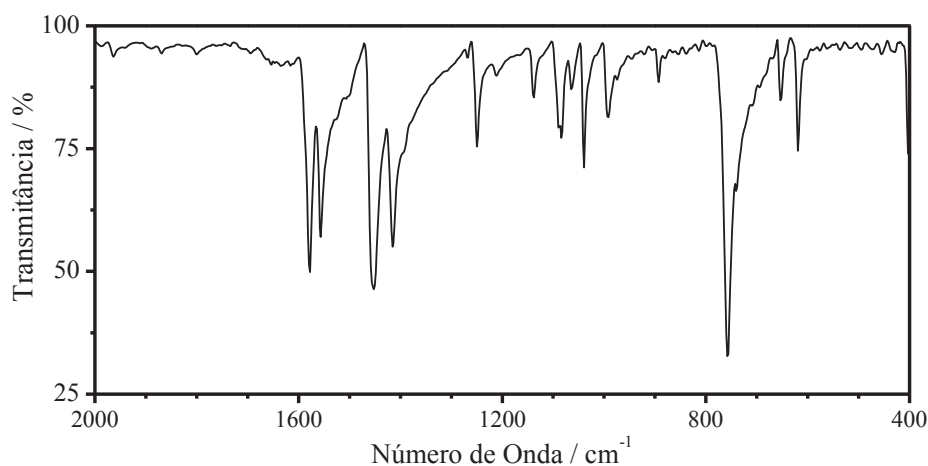


Figura A29. Espectro FTIR da **bpy** em pastilha de KBr.

ANEXOS*Anexo 1. Produção Acadêmica*

Apresentação de pôster em congresso internacional: *New Semicarbazone Lanthanide Ccomplexes. Synthesis and Characterization* na 46th World Chemistry Congress, 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e IUPAC 49th General Assembly.

Apresentação oral em congresso internacional: *Structural, Magnetic, Spectroscopic and DFT Analysis of BIS((1-((E)-2-Pyridinylmethylidene)Semicarbazone) Copper(II) Sulfate) Dihydrate Complex* na 46th World Chemistry Congress, 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e IUPAC 49th General Assembly.

Artigos publicado: *Structural, magnetic, spectroscopic and density functional theory (DFT) analysis of Bis((1 ((E) 2 pyridinylmethylidene)semicarbazone) copper(II) sulfate) dihydrate complex*. <https://doi.org/10.1002/slct.201700917>

Artigos publicado: *New 1-((E)-2-pyridinylmethylidene)semicarbazone gadolinium(III) and terbium(III) complexes. Structure, spectroscopic and magnetic properties*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.036>

Anexo 2. Informações de Abundância Isotópica

Tabela A13. Abundância isotópica para átomos dos elementos de interesse. Referência: .

Elemento	Isótopos	Abundância / %	Elemento	Isótopos	Abundância / %
Gd	¹⁵² Gd	0,20	Dy	¹⁵⁶ Dy	0,06
	¹⁵⁴ Gd	2,18		¹⁵⁸ Dy	0,10
	¹⁵⁵ Gd	14,80		¹⁶⁰ Dy	2,34
	¹⁵⁶ Gd	20,47		¹⁶¹ Dy	18,91
	¹⁵⁷ Gd	15,65		¹⁶² Dy	25,51
	¹⁵⁸ Gd	24,84		¹⁶³ Dy	24,90
	¹⁶⁰ Gd	21,86		¹⁶⁴ Dy	28,18
Tb	¹⁵⁹ Tb	100,00	Ru	⁹⁶ Ru	5,54
				⁹⁸ Ru	1,87
				⁹⁹ Ru	12,76
				¹⁰⁰ Ru	12,60
				¹⁰¹ Ru	17,06
				¹⁰² Ru	31,55
				¹⁰⁴ Ru	18,62

Anexo 3. Dados Cristalográficos dos Complexos 1 e 2

Tabela A14. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo 1.

Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₆ CuN ₈ O ₂ , Cl ₂ O ₈ , H ₂ O
Massa molecular	608,79
T / K	295(2)
Radiação, λ / Å	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P_{\bar{1}}$
Dimensões da cela unitária	a = 10,0059(1) Å $\alpha = 113,760(1)^\circ$ b = 11,2873(2) Å $\beta = 109,997(1)^\circ$ c = 12,2370(2) Å $\gamma = 93,652(1)^\circ$
Volume / Å ³	1155,56(3)
Z, Densidade calculada / Mg m ⁻³	2, 1,750
Coefficiente de absorção / mm ⁻¹	1,250
F(000)	618
Cor e forma do cristal	Verde claro, agulhas
Dimensões do cristal / mm	0,23 x 0,09 x 0,08
Faixa de θ / °	3,29 a 25,5
Índice de faixas	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14$
Integralidade para $\omega = 25,2^\circ$	99,3 %
Correção de absorção	Semi-empírico através dos equivalentes
Max. e min. de transmissão	0,9066 e 0,7619
Reflexões coletadas / únicas	22218 / 4271 [R(int) = 0,0324]
Refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa em F^2
Dados / restrições / parâmetros	4271 / 0 / 360
Perfeição do ajuste F^2	1,106
Índices R finais (dados ‘observados’)	R = 0,0405, wR ₂ = 0,1052
Índices R (todos os dados)	R = 0,0530, wR ₂ = 0,1110
Maior diferença entre pico e vale / e.Å ⁻³	0,394 e -0,582

Tabela A15. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **1**.

C(1)-N(12)	1,277(4)	N(2)-H(3)	0,76(4)
C(1)-C(12)	1,459(4)	N(2)-H(4)	0,76(5)
C(1)-H(1)	0,91(3)	N(3)-H(8)	0,78(4)
C(2)-O(1)	1,232(3)	N(3)-H(7)	0,87(4)
C(2)-N(4)	1,317(4)	N(11)-Cu	2,148(2)
C(2)-N(13)	1,371(4)	N(12)-N(13)	1,352(3)
C(3)-N(22)	1,281(4)	N(12)-Cu	1,961(2)
C(3)-C(22)	1,449(4)	N(13)-H(2)	0,75(4)
C(3)-H(5)	0,95(3)	N(21)-Cu	2,163(2)
C(4)-O(2)	1,229(3)	N(22)-N(23)	1,353(3)
C(4)-N(3)	1,324(4)	N(22)-Cu	1,973(2)
C(4)-N(23)	1,374(4)	N(23)-H(6)	0,85(4)
C(12)-N(11)	1,356(3)	O(1)-Cu	2,187(2)
C(13)-C(12)	1,381(4)	O(2)-Cu	2,234(2)
C(14)-C(13)	1,372(5)	O(11)-Cl(1)	1,414(3)
C(15)-C(14)	1,369(5)	O(12)-Cl(1)	1,425(3)
C(16)-N(11)	1,332(4)	O(13)-Cl(1)	1,430(3)
C(16)-C(15)	1,381(5)	O(14)-Cl(1)	1,418(3)
C(22)-N(21)	1,351(4)	O(21)-Cl(2)	1,411(3)
C(22)-C(23)	1,381(4)	O(22)-Cl(2)	1,396(3)
C(23)-C(24)	1,381(5)	O(23)-Cl(2)	1,400(3)
C(24)-C(25)	1,375(5)	O(24)-Cl(2)	1,381(3)
C(25)-C(26)	1,371(5)	OW-H(9)	0,949(19)
C(26)-N(21)	1,332(4)	OW-H(10)	1,12(2)
N(12)-C(1)-C(12)	116,4(3)	N(11)-C(12)-C(13)	122,3(3)
N(12)-C(1)-H(1)	122,4(19)	N(11)-C(12)-C(1)	114,7(3)
C(12)-C(1)-H(1)	121,2(19)	C(13)-C(12)-C(1)	123,1(3)
O(1)-C(2)-N(2)	125,1(3)	N(21)-C(22)-C(23)	122,0(3)
O(1)-C(2)-N(13)	119,4(3)	N(21)-C(22)-C(3)	115,3(2)
N(2)-C(2)-N(13)	115,5(3)	C(23)-C(22)-C(3)	122,7(3)
N(22)-C(3)-C(22)	116,7(3)	C(22)-C(23)-C(24)	118,5(3)
N(22)-C(3)-H(5)	124(2)	C(25)-C(24)-C(23)	119,4(3)
C(22)-C(3)-H(5)	119(2)	C(26)-C(25)-C(24)	119,0(3)
O(2)-C(4)-N(3)	124,5(3)	N(21)-C(26)-C(25)	122,7(3)
O(2)-C(4)-N(23)	119,8(3)	C(2)-N(2)-H(3)	123(3)
N(3)-C(4)-N(23)	115,7(3)	C(2)-N(2)-H(4)	116(4)
N(11)-C(16)-C(15)	122,6(3)	H(3)-N(2)-H(4)	119(5)
C(14)-C(15)-C(16)	118,8(3)	C(4)-N(3)-H(8)	118(3)
C(15)-C(14)-C(13)	119,9(3)	C(4)-N(3)-H(7)	118(3)
C(14)-C(13)-C(12)	118,5(3)	H(8)-N(3)-H(7)	120(4)

Tabela A15. Continuação.

C(16)-N(11)-C(12)	118,0(3)	O(11)-Cl(1)-O(13)	110,59(19)
C(16)-N(11)-Cu	130,9(2)	O(14)-Cl(1)-O(13)	109,0(3)
C(12)-N(11)-Cu	111,1(2)	O(12)-Cl(1)-O(13)	108,11(17)
C(1)-N(12)-N(13)	123,2(2)	O(24)-Cl(2)-O(22)	109,6(3)
C(1)-N(12)-Cu	119,7(2)	O(24)-Cl(2)-O(23)	111,1(3)
N(13)-N(12)-Cu	117,06(18)	O(22)-Cl(2)-O(23)	109,5(2)
N(12)-N(13)-C(2)	115,4(2)	O(24)-Cl(2)-O(21)	107,7(3)
N(12)-N(13)-H(2)	120(3)	O(22)-Cl(2)-O(21)	110,0(3)
C(2)-N(13)-H(2)	125(3)	O(23)-Cl(2)-O(21)	108,8(2)
C(26)-N(21)-C(22)	118,4(3)	N(12)-Cu-N(22)	178,45(9)
C(26)-N(21)-Cu	130,7(2)	N(12)-Cu-N(11)	78,09(10)
C(22)-N(21)-Cu	110,9(2)	N(22)-Cu-N(11)	100,72(9)
C(3)-N(22)-N(23)	122,7(2)	N(12)-Cu-N(21)	103,26(9)
C(3)-N(22)-Cu	119,3(2)	N(22)-Cu-N(21)	77,83(10)
N(23)-N(22)-Cu	117,91(18)	N(11)-Cu-N(21)	97,04(9)
N(22)-N(23)-C(4)	115,5(2)	N(12)-Cu-O(1)	75,99(9)
N(22)-N(23)-H(6)	120(2)	N(22)-Cu-O(1)	105,12(9)
C(4)-N(23)-H(6)	124(2)	N(11)-Cu-O(1)	153,83(8)
C(2)-O(1)-Cu	111,78(19)	N(21)-Cu-O(1)	92,36(9)
C(4)-O(2)-Cu	111,3(2)	N(12)-Cu-O(2)	103,91(8)
H(9)-OW-H(10)	159,9(19)	N(22)-Cu-O(2)	75,08(9)
O(11)-Cl(1)-O(14)	107,69(17)	N(11)-Cu-O(2)	92,27(9)
O(11)-Cl(1)-O(12)	111,1(2)	N(21)-Cu-O(2)	152,55(8)
O(14)-Cl(1)-O(12)	110,3(2)	O(1)-Cu-O(2)	90,45(9)

Tabela A16. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo **2**.

Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₆ CuN ₈ O ₂ , Cl ₂ O ₈
Massa molecular	590,79
<i>T</i> / K	173(2)
Radiação, λ / Å	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 _{1/c}
Dimensões da cela unitária	<i>a</i> = 11,2275(8) Å α = 90(1) °
	<i>b</i> = 17,049(14) Å β = 109,826(1) °
	<i>c</i> = 12,3438(9) Å γ = 90(1) °
Volume / Å ³	2222,80(3)
<i>Z</i> , Densidade calculada / Mg m ⁻³	4, 1,765
Coefficiente de absorção / mm ⁻¹	1,294
<i>F</i> (000)	1196
Cor e forma do cristal	Verde escuro, paralelepípedos
Dimensões do cristal / mm	0,141 x 0,169 x 0,219
Faixa de θ / °	3,0 a 26,0
Índice de faixas	$-13 \leq h \leq 13$, $-21 \leq k \leq 21$, $-15 \leq l \leq 15$
Integralidade para $\theta = 25,2$ °	99,8 %
Correção de absorção	Semi-empírico através dos equivalentes
Max. e min. de transmissão	0,7454 e 0,6511
Reflexões coletadas / únicas	50866 / 4353 [<i>R</i> (int) = 0,118]
Refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa em <i>F</i> ²
Dados / restrições / parâmetros	4353 / 0 / 380
Perfeição do ajuste <i>F</i> ²	1,020
Índices <i>R</i> finais (dados ‘observados’)	<i>R</i> = 0,034, <i>wR</i> ₂ = 0,070
Índices <i>R</i> (todos os dados)	<i>R</i> = 0,066, <i>wR</i> ₂ = 0,077
Maior diferença entre pico e vale / e.Å ⁻³	0,48 e -0,46

Tabela A17. Distância (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **2**.

C02–N01	1,344(5)	C22–N21	1,374(4)
C03–C02	1,376(4)	C22–N24	1,320(4)
C04–C03	1,370(6)	C22–O23	1,238(4)
C05–C04	1,385(6)	N01–Cu	2,019(2)
C06–C05	1,373(4)	N08–Cu	1,932(2)
C06–N01	1,354(4)	N08–N09	1,351(4)
C07–C06	1,467(5)	N13–Cu	1,995(3)
C07–N08	1,273(3)	N20–Cu	2,284(2)
C10–N09	1,365(4)	N20–N21	1,355(4)
C10–N12	1,315(4)	O11–Cu	1,992(2)
C10–O11	1,259(4)	O21–Cl1	1,435(3)
C14–N13	1,331(4)	O22–Cl1	1,427(3)
C15–C14	1,381(6)	O23–Cl1	1,435(2)
C16–C15	1,376(5)	O24–Cl1	1,434(2)
C17–C16	1,381(5)	O31–Cl2	1,435(3)
C18–C17	1,379(5)	O32–Cl2	1,433(2)
C18–N13	1,359(4)	O33–Cl2	1,431(3)
C19–C18	1,454(4)	O34–Cl2	1,441(2)
C19–N20	1,288(4)		
C02–N01–Cu	128,6(2)	C18–C19–N20	117,8(3)
C03–C02–N01	122,0(3)	C18–N13–C14	118,7(3)
C04–C03–C02	119,5(3)	C18–N13–Cu	118,0(2)
C05–C04–C03	119,0(3)	C19–C18–C17	122,5(3)
C05–C06–N01	122,0(3)	C19–C18–N13	116,3(3)
C06–C05–C04	119,1(3)	C19–N20–Cu	110,2(2)
C06–C07–N08	113,9(3)	C19–N20–N21	118,4(2)
C06–N01–C02	118,4(3)	C22–N21–N20	118,8(2)
C06–N01–Cu	112,9(2)	N01–Cu–N08	79,8(1)
C07–C06–C05	124,0(3)	N01–Cu–O11	159,04(9)
C07–C06–N01	114,0(3)	N08–Cu–O11	79,82(9)
C07–N08–Cu	119,3(2)	N09–C10–O11	119,9(3)
C07–N08–N09	125,8(3)	N09–N08–Cu	114,8(2)
C10–N09–N08	112,6(2)	N12–C10–N09	117,3(3)
C10–O11–Cu	112,6(2)	N12–C10–O11	122,8(3)
C14–N13–Cu	122,9(2)	N13–Cu–N01	98,3(1)
C15–C14–N13	122,7(3)	N13–Cu–N08	157,6(1)
C16–C15–C14	118,9(3)	N13–Cu–N20	76,55(9)
C17–C16–C15	119,0(3)	N13–Cu–O11	98,69(9)
C17–C18–N13	121,1(3)	N20–Cu–N01	93,69(9)
C18–C17–C16	119,6(3)	N20–Cu–N08	125,71(9)

Tabela A17. Continuação.

N20–Cu–O11	102,12(9)	O22–Cl1–O24	110,3(1)
N21–C22–O23	120,4(3)	O23–Cl1–O24	108,3(2)
N21–N20–Cu	131,0(2)	O31–Cl2–O32	109,6(1)
N24–C22–N21	115,0(3)	O31–Cl2–O33	110,2(2)
N24–C22–O23	124,5(3)	O31–Cl2–O34	109,3(1)
O21–Cl1–O22	110,5(2)	O32–Cl2–O33	108,8(2)
O21–Cl1–O23	108,3(2)	O32–Cl2–O34	109,7(1)
O21–Cl1–O24	109,5(2)	O33–Cl2–O34	109,3(2)
O22–Cl1–O23	109,9(2)		